N° d'ordre : 19

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Jacques TUAILLON
Licencié ès-Sciences
Ingénieur-Chimiste I. C. B.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU MONOXYDE D'AZOTE

Action des polyhalogénoéthylènes et de quelques hydrocarbures

---

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 5 NOV. 1963 **, devant la Commission d'Examen**

MM. R. JACQUEMAIN — Président
R. PERROT
J. BERNARD — Examinateurs
C. DEVIN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547626_0006

N° d'ordre : 19

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Jacques TUAILLON

Licencié es-Sciences

Ingénieur-Chimiste I. C. B.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU MONOXYDE D'AZOTE

Action des polyhalogénoéthylènes et de quelques hydrocarbures

---

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le , devant la Commission d'Examen

MM. R. JACQUEMAIN — Président

R. PERROT, J. BERNARD, C. DEVIN — Examinateurs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE BESANCON

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. GLANGEAUD

Professeurs honoraires : M.M. BAILLAUD R, TRILLAT, VINCENSINI, JULLIEN, THIRY, UEBERSFELD.

Maître de Conférences honoraire : M. GRANIER

DOYEN : M. JACQUEMAIN : Chimie Appliquée

ASSESSEUR : M. MESNAGE : Chronométrie

PROFESSEURS :

MM.	TRONCHET	: Botanique
	DUFFIEUX	: Physique Générale
	CHATELET	: Mathématiques
	PERROT	: Chimie Générale
	DREYFUSS	: Géologie-Minéralogie
	THEOBALD	: Paléontologie et Géologie Stratigraphique
	CROISOT	: Méthodes Mathématiques de la Physique
	DELHAYE	: Astronomie
	QUANTIN	: Botanique
	CHALEAT	: Mécanique Appliquée
	RIPPLINGER	: Zoologie
	NAHON	: Mécanique Générale
	BERNARD	: Chimie-Physique

PROFESSEUR ASSOCIE :

M. KORRINGA : Physique Théorique

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

MM.	RIGAL	: Calcul Numérique
	POTIER	: Physique des Solides
Mme	ROZIS	: Physique
MM.	THIEBAUT	: Géologie-Minéralogie
	DEVIN	: Chimie Générale
	GOMOT	: Zoologie

MAITRES DE CONFERENCES :

MM.	VIENOT	: Physique
	MOTCHANE	: Electronique
	REAL	: Zoologie
	REMOND	: Chargé d'Enseignement de la Maîtrise de Conférences de Chronométrie
	GOUARNE	: Mathématiques
	VALLEE	: Mécanique Appliquée
	THEOBALD	: Physique P.C.B. - S.P.C.N.
Mle	LEGRAND	: Botanique

CONSEILLER ADMINISTRATIF UNIVERSITAIRE :

M. LAMBERT

A la mémoire de ma Mère

A mon Père

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de l'Université de Besançon, sous la direction de Monsieur le Professeur E. PERROT.

Je suis heureux de pouvoir exprimer à mon Maître, mon respectueux attachement et mes sentiments de vive reconnaissance pour la bienveillance et la sollicitude avec lesquelles il a guidé mes recherches, et pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire.

Je ne saurais oublier ce que je dois aux chercheurs du laboratoire et principalement à mon camarade Claude DEVIN, maintenant Professeur, dont le dévouement m'a été précieux lors de mes débuts et à Madame PETITJEAN Assistante, qui m'a fait bénéficier de son expérience pour l'éxécution des analyses par chromatographie en phase gazeuse.

Que Monsieur le Doyen JACQUEMAIN et Messieurs les Professeurs PERROT, BERNARD et DEVIN, qui m'ont fait l'honneur d'éxaminer mes travaux, veuillent bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

INTRODUCTION

De nombreuses études ont dèjà été entreprises sur les propriétés oxydantes du monoxyde d'azote aux températures élevées et nous ne citerons que quelques exemples.

L'hydrogène (1) (2),le méthane (3) et un grand nombre d'hydrocarbures gazeux (3) en mélange avec du monoxyde d'azote brûlent au contact d'une flamme.

A des températures comprises entre 200° et 1100° et en présence de catalyseurs (platine,mousse de platine,mélange d'alumine et de quartz) le monoxyde d'azote réagit avec le méthane (4),l'éthylène (5),l'acétylène (4).Les auteurs obtiennent du dioxyde de carbone,de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniac ou de l'azote suivant les conditions opératoires.

Nous citons brièvement les quelques auteurs qui ont utilisé le monoxyde d'azote comme agent d'oxydation et nous ferons ultérieurement une étude plus détaillée de leurs travaux.

A 50° et en présence de traces de dioxyde d'azote KUHN (6) transforme le benzaldéhyde en acide benzoïque.

MITTCHELL et HINSHELWOOD (7) à 300° oxydent photochimiquement l'acétaldéhyde par le monoxyde d'azote et obtiennent du méthane et du monoxyde de carbone accompagnés de dioxyde de carbone et d'azote.

A 600° GRAY,TRAVERS et WHITE (9) réduisent le rendement de la décomposition primaire de l'éthane en opérant en présence de monoxyde d'azote.

De nombreux auteurs (10,11,12,13,14,15,16,17,) ont montré que le monoxyde d'azote réagissait avec les oléfines en donnant des composés nitrosés et nitrés ainsi que des produits d'oxydation.

Ces auteurs donnent rarement des indications sur la composition des gaz de la réaction et n'ont pas fait d'études quantitatives.

L'action du chlorure de nitrosyle sur quelques hydrocarbures aromatiques saturés, éthyléniques a notamment été étudiée par M.R.PERROT (18,19). Au cours des réactions étudiées M.R.PERROT montre le caractère oxydant du chlorure de nitrosyle à la lumière solaire. Très souvent dans ce cas les gaz de la réaction sont constitués par de l'azote N_2.

A la température ordinaire et à la lumière solaire MM. PERROT et CALVEZ (20,21) ont étudié l'action du chlorure de nitrosyle sur les polyhalogénoéthylènes. Sous l'effet des radiations solaires le chlorure de nitrosyle se dissocie partiellement en chlore et monoxyde d'azote. CALVEZ a déterminé que le monoxyde d'azote était l'agent oxydant qui conduisait à la formation de dioxyde de carbone sans pouvoir élucider le mécanisme de la réaction.

Nous avons donc pensé qu'en faisant agir le monoxyde d'azote sur ces différents composés nous devions obtenir certains produits dèjà isolés lors de l'action du chlorure de nitrosyle.

Nous avons donc repris cette étude en faisant agir le monoxyde d'azote sur les polyhalogénoéthylènes et en essayant d'étendre cette réaction.

- aux dérivés chlorés du méthane et de l'éthane.

- à quelques hydrocarbures aromatiques: Benzène, toluène, styrolène, phénylacéthylène.

- au benzaldéhyde

Il nous a été généralement possible de faire un bilan de la réaction ce qui nous a permis de montrer que plus de la moitié de l'élément azote introduit sous forme de monoxyde d'azote se retrouve finalement en azote N_2. Le monoxyde d'azote se comporte comme un agent d'oxydation et l'une des caractéristiques de la réaction est l'apparition de dioxyde de carbone.

Des composés nitrosés et nitrés apparaissent intermédiairement.

Le développement expérimental de nos recherches nous conduit à exposer notre travail de la façon suivante:

PARTIE THÉORIQUE

Chapitre premier : Action du monoxyde d'azote sur des polyhalogénoéthylènes.

Chapitre II : Action du monoxyde d'azote sur quelques hydrocarbures et sur le benzaldéhyde.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Chapitre premier : Dispositif expérimental.

Chapitre II : Action du monoxyde d'azote sur le trichloréthylène.

Chapitre III : Action du monoxyde d'azote sur le tétrachloréthylène et le trifluochloréthylène.

Chapitre IV : Action du monoxyde d'azote sur le benzaldéhyde.

Chapitre V : Action du monoxyde d'azote sur quelques hydrocarbures.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE PREMIER

ACTION DU MONOXYDE D'AZOTE : DES POLYHALOGÉNOÉTHYLÈNES

Le comportement des oléfines à l'égard du monoxyde d'azote a dèjà fait l'objet des travaux de BLOOMFIELD et JEFFREY ;de J.F BROWN;d'HASZELDINE et ses collaborateurs,de MM.PERROT et CALVEZ,de PARK,STEFANI,CRAWFORD et LACHER et ceux de YAKOUBOVITCH.

A partir de 1940,BLOOMFIELD et JEFFREY (10) ont étudié l'action du monoxyde d'azote sur l'isoprène;le dihydromyrcène,le méthyl -1 cyclohexène et le cyclohexène. Les réactions démarrent à la température ordinaire plus ou moins vite selon l'éclairement et se font avec un dégagement de chaleur. Ils obtiennent de l'azote dont le volume correspond à 25 même à 33% de celui du monoxyde d'azote entré en réaction,ainsi que des produits nitrés et des pseudo-nitrosites.

D'après BURKHARD (22) le monoxyde d'azote réagit sur l'octène-1. Il engendre le nitro -1 octène -2 ;le nitrosite de l'octène -1 et le nitrate de nitro -1 octyle-3.

BENSON (14) fait réagir le monoxyde d'azote sur les oléfines. Il opère sous pression (2,5 à 28 atmosphères) dans l'anhydride acétique à 80°-150° -et obtient les nitro oléfines correspondantes.

J.F BROWN (11) a montré que le monoxyde d'azote contenant des traces de dioxyde d'azote réagit facilement avec l'isobutylène liquide;il obtient un mélange de produits nitrés. Il ne considère pas l'action de la lumière.

BROWN a entrepris une vaste étude de la réaction du monoxyde d'azote sur les oléfines et a établi trois caractéristiques générales de la réaction.

- D'abord la réaction est amorcée par le dioxyde d'azote.

- Le produit de la réaction du monoxyde d'azote avec les hydrocarbures éthyléniques est en général un mélange de pseudo-nitrosite et d'un liquide instable subissant une décomposition à la distillation.

- Les produits de la réaction que l'on distille sont en général des mélanges de nitro-oléfines.

Les auteurs qui ont étudié l'action du chlorure de nitrosyle sur les oléfines et les polyhalogénoéthylène (18,19,20,21,23,24,25,26, 27,28)ont remarqué que du monoxyde d'azote prend naissance,aussi ont -ils envisagé l'action du monoxyde d'azote seul sur ces mêmes oléfines et polyhalogénoéthylènes.

MM.PERROT et CALVEZ ont étudié l'action du chlorure de nitrosyle sur les polyhalogénoéthylènes (20,21)à la lumière solaire et à la température ordinaire. CALVEZ (21) note l'action du monoxyde d'azote sur le trichloréthylène. Il obtient du dioxyde de carbone,de l'azote et deux produits chloronitrés de formules brutes $C_4H_2Cl_5NO_2$ et $C_2H\ Cl_4NO_2$.

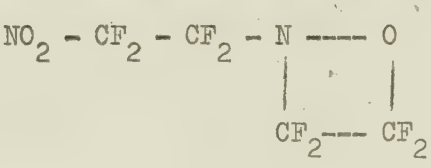
YAKOUBOVITCH (24,25,26), HASZELDINE (23,27) ont étudié l'action du chlorure de nitrosyle sur le trichloréthylène et quelques oléfines fluorées,principalement à l'obscurité. Ils ont été amenés à faire une étude de la réaction du monoxyde d'azote sur les oléfines fluorées.

HASZELDINE et GRIFFIN (12) préparent le trifluoronitrosoéthylène par réaction photochimique du monoxyde d'azote sur le trifluoroiodoéthylène. Ils opèrent en présence de mercure et à la lumière ultra-violette.

Dans des conditions opératoires identiques BANUS et HASZELDINE (23)avaient déjà fait réagir le monoxyde d'azote sur les iodopolyfluoré alcanes. Ces auteurs avaient obtenu le trifluoronitrosométhane et l'heptafluoronitrosopropane.

HASZELDINE (17,30) a étudié l'action du monoxyde d'azote sur le tétrafluoréthylène. Il a exploré le domaine allant d'une mole de monoxyde d'azote pour 5 mol.de tétrafluoréthylène à 8 moles de monoxyde d'azote pour une mole de tétrafluoréthylène. Les réactions ont lieu

à l'obscurité et durent de 24 h à 7 jours. Il opére successivement, à la température ordinaire, en faisant varier la pression de une atmosphère à 6,5 atmosphères puis en chauffant à 100°. Dans ce dernier cas HASZELDINE obtient de l'azote (40% de l'élément azote engagé sous forme de NO) en quantité considérable, du dioxyde de carbone, de l'oxyfluorure de carbone, du tétrafluorure de silicium dans la phase gazeuse. La partie condensée contient un composé dinitré le tétrafluoro-dinitro-1-2 éthane et une oxazétidine, la tétrafluoro (tétrafluoro nitro -2 éthyl) -2 oxazétidine-1-2.



Sous une pression voisine de la pression atmosphérique et à la température ordinaire HASZELDINE observe que la phase gazeuse devient brune au bout de 6 heures puis verte et enfin bleue. Il isole du tétrafluoréthylène contenant des traces de dioxyde de carbone, d'oxyfluorure de carbone de tétrafluorure de silicium et du tétrafluoro-nitro -1 nitroso -2 éthane puis un mélange composé de tétrafluoro dinitro -1-2 éthane et de tétrafluoro (tétrafluoro nitro -2 éthyl) -2 oxazétidine-1-2. Ces deux derniers corps sont séparés par chromatographie gaz-liquide en opérant sur trois mètres de colonne remplie de célite contenant 33% de phtalate de nonyle.

Ces résultats l'ont amené à étudier l'action du monoxyde d'azote sur les composés nitrosés; le trifluoronitrosométhane CF_3NO et le tétrafluoro nitro -1 nitroso-2 éthane $NO_2-CF_2-CF_2-NO$. HASZELDINE explique la réaction entre le monoxyde d'azote et les composés nitrosés en admettant la formation d'un nitrate de diazonium ainsi que l'a proposé il y a 65 ans BAMBERGER lorsqu'il faisait agir le monoxyde d'azote sur le nitrosobenzène et obtenait le nitrate de benzène diazonium.

HASZELDINE a fait une étude complète des propriétés du tétrafluoro-nitro -1 nitroso -2 éthane.

Placé avec un excès de monoxyde d'azote dans un ballon, ce composé donne, au bout de 24h de l'azote N_2 et des liquides qui se décomposent à la distillation en monoxyde d'azote et en tétrafluoro-dinitro-1-2 éthane.

Chauffé à 90° pendant cinq jours le tétrafluoro nitro- 1 nitroso-2 éthane s'altère. HASZELDINE caractérise de l'azote N_2, du dioxyde de carbone, de l'oxyfluorure de carbone et du tétrafluoro dinitro -1-2 éthane. Il obtient également du tétrafluorure de silicium qui doit provenir de l'attaque du verre par les composés fluorés.

En tube scellé HASZELDINE expose le $NO_2CF_2-CF_2NO$ pendant deux mois à la lumière solaire ou pendant 24 h à la lumière ultra-violette. Dans les deux cas il obtient le tétrafluoro dinitro -1-2 éthane.

L'action du monoxyde d'azote sur les fluoro-oléfines et les fluoronitrosoalcanes a également été étudié par PARK,STEFANI,CRAWFORD et LACHER (15) d'une part et par YAKOUBOVITCH (16) d'autre part.

Conformément à la théorie proposée par J.F BROWN (11),LACHER indique que le dioxyde d'azote est nécessaire à l'initiation de la réaction. Il fait réagir le monoxyde d'azote sur le trifluorchlor éthylène et le tétrafluoréthylène et l'hexafluoropropène.

LACHER refroidit le monoxyde d'azote le triflucrchloréthylène à -78°. La réaction a lieu sous pression dans un autoclave dont la température remonte jusqu'à 22°. Cette température est maintenue pendant 24 heures. Il isole les composés suivants: le trifluorchlor-éthylène,le dichloro-1-2 trifluoro-1-1-2 nitroso-2 éthane; $CF_2Cl-CFClNO$,le trichloro -1-2-2 trifluoro-1-1-2 éthane,le trifluoro-1-1-2 chloro-2 nitro-1 éthane $CF_2NO_2-CFClNO$,le trifluoro-1-1-2 dichloro -2 nitro-1 éthane $CF_2NO_2-CFCl_2$ et le trifluoro-1-1-2 chloro -2 dinitro-1-2 éthane. Il obtient un important résidu non distillable.

Les produits issus de la réaction du monoxyde d'azote sur l'hexafluoropropène sont en nombre plus réduit. LACHER obtient l'hexafluoro -1-1-1-2,3,3 nitroso -2 nitro - 3 propane $CF_3-CF\,NO-CF_2NO_2$ et l'hexafluoro -1-1-1-2-3-3 dinitro-2-3 propane $CF_3CF\,NO_2-CF_2NO_2$.

La réaction a lieu sous pression dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites précédemment. Il obtient une quantité de gaz inerte qu'il suppose être de l'azote.

LACHER a également étudié cette réaction à l'obscurité, à la température et à la pression ordinaire. La réaction dure un mois.

Cet auteur a également fait réagir le monoxyde d'azote sur le tétrafluoréthylène et isole le tétrafluoro-nitro-1 nitroso-2 éthane, le tétrafluoro dinitro -1-2 éthane et la tétrafluoro(tétrafluoro-nitro -2 éthyl)-2 oxazétidine - 1-2. Il opère à l'obscurité, à la température ordinaire et la réaction dure 16 heures.

L'action du monoxyde d'azote sur les dérivés halogénés de l'éthylène a également fait l'objet des travaux de YAKOUBOVITCH (16). Cet auteur fait réagir N_2O_3 à l'obscurité, NO à la lumière ultra-violette sur le tétrafluoréthylène et le trifluorchloréthylène. Il obtient les composés nitro-nitrosés correspondants.

Nous venons de voir que dans la majorité des cas les auteurs font réagir le monoxyde d'azote sur les polyhalogénoéthylènes en opérant à l'obscurité ou à la lumière ultra-violette.

Nous avons fait réagir le monoxyde d'azote sur trois polyhalogénoéthylènes (trichloréthylène, tétrachloréthylène et trifluorchloréthylène) en opérant à la lumière solaire et à la température ordinaire et c'est ce travail que nous exposons maintenant.

TRICHLORÉTHYLÈNE.

L'action du chlorure de nitrosyle sur le trichloréthylène à la lumière solaire et à la température ordinaire à été étudiée par MM.PERROT et CALVEZ (20,21). Ces auteurs ont également envisagé l'action du monoxyde d'azote sur le trichloréthylène.

Nous avons fait réagir le monoxyde d'azote sur le trichloréthylène en opérant à la température ordinaire dans des tubes laboratoires en verre pyrex qui sont exposés à la lumière solaire. Nous avons fait de nombreux essais et nous avons exploré le domaine allant d'une mole de monoxyde d'azote pour à 2 moles de trichloréthylène à 3 moles de NO pour 2 moles de $CH\,Cl = C\,Cl_2$.

Au début de la réaction nous observons l'apparition d'un gaz jaune roux et le liquide se colore en vert. Au bout d'une dizaine de jours les gaz jaune roux disparaissent et le tube laboratoire reste exposé à la lumière solaire jusqu'à ce que le liquide se colore en bleu. Il faut alors procéder rapidement à l'ouverture du ballon si l'on veut conserver cette coloration bleue.

Dans la majorité des essais nous avons alors arrêté la réaction. La durée de celle - ci varie de 20 jours à 2 mois.

Nous avons analysé les gaz formés. Ils sont constitués par du dioxyde de carbone et de l'azote; parfois par du monoxyde d'azote qui n'a pas réagi ou par du monoxyde de carbone, plus rarement par du chlorure d'hydrogène.

Nous avons séparé ces différents constituants par dissolution sélective dans l'eau, la soude caustique, une solution de sulfate ferreux et une solution ammoniacale de chlorure cuivreux. Dans le cas où aucun gaz ne se dissout dans l'eau nous avons vérifié l'absence de chlorure dans la solution alcaline. Nous avons également observé que le gaz trouble l'eau de chaux en faisant précipiter le carbonate de calcium.

Les quantités de gaz carbonique sont comprises entre 14 et 22%, celles de monoxyde de carbone entre 0 et 14%, celles d'azote entre 60 et 70%, et celles de monoxyde d'azote entre 0 et 20% du volume gazeux final.

Nous avons constaté que très souvent le monoxyde d'azote à complétement disparu. S'il en reste, la quantité de NO restante n'excède pas 6% du monoxyde d'azote introduit. Nous avons déterminé d'une part que 60 à 70% de l'élément azote introduit sous la forme de monoxyde d'azote se retrouve dans les gaz sous la forme d'azote N_2; d'autre part que 30 à 40% de l'élément azote introduit sous la forme de NO se trouve combiné dans la matière organique. La fixation de l'élément oxygène est plus importante que celle de l'azote; 60 à 80% de l'élément oxygène introduit sous la forme de NO se trouve combiné dans la matière organique. Les atomes d'oxygènes se trouvant dans l'eau éventuellement formée, sont inclus dans le calcul de l'oxygène organique.

Mais le fait important est la présence dans les gaz de dioxyde de carbone (de 14 à 22%), plus rarement de monoxyde de carbone. En réalité, si l'on compare la quantité de CO_2 formé aux réactifs introduit on s'aperçoit que du point de vue quantitatif la formation de gaz carbonique est secondaire. En effet il n'y a au maximum que 3 à 6% du trichlorèthylène introduit qui est oxydé totalement ou en partie en CO_2 ou en CO. Nous verrons ultérieurement que l'oxydation photochimique du trichloréthylène par l'oxygène conduit ordinairement au chlorure de dichloracétyle.

Les produits formés d'autre part sont liquides et sont très difficiles à séparer par distillation. Nous distillons sous pression réduite et faisons le vide par l'intermédiaire d'un piège refroidi par un mélange de glace et de sel.

Nous recueillons dans ce piège un liquide teinté très légèrement en bleu clair. L'étude de ce liquide au chromatographe en phase gazeuse nous permet d'affirmer que cette fraction est constitué par du trichloréthylène contenant des traces de chlorure de dichloracétyle. Nous n'avons pu déterminer la présence de chloroforme ou de chloropicrine.

La distillation nous a permis de séparer:

a) un liquide bleu correspondant à $CHClNO-CCl_3$ (tétrachloro-1-1-1-2 nitroso -2 éthane);il n'a pas été isolé;il est mélangé à du trichloréthylène qui n'a pas réagi et peut-être à du pentachloréthane.

b) du pentachloréthane

c) un liquide jaune clair;le tétrachloro-1-1-1-2 nitro -2 éthane $CHClNO_2-CCl_3$ décrit par HASZELDINE,YAKOUBOVITCH et MM.PERROT et CALVEZ qui l'ont obtenu par action du chlorure de nitrosyle sur le trichloréthylène.

d) de l'acide dichloracétique

e) un liquide incolore qui cristallise pour donner un solide blanc d'aspect pâteux qui fond à 43° - 44°.

Ce composé admet comme formule brute $C_4H_2Cl_5NO_2$ et nous lui avons donné la formule développée suivante : $CHClNO_2-CCl_2-CH=CCl_2$. C'est le pentachloro -1-1-3-3-4 nitro-4 butène-1.

Un spectre infra-rouge n'infirme pas cette strusture.

CALVEZ a obtenu ce composé par action du chlorure de nitrosyle ou du monoxyde d'azote sur le trichloréthylène.

La proportion relative des deux réactifs mis en jeu a une grande influence sur les résultats de la réaction. Si l'on opère en présence d'un excès de trichloréthylène et que l'on arrête l'essai avant que tout le monoxyde d'azote ait réagi nous obtenons principalement un liquide bleu(mélange de $CHClNO-CCl_3$ et de trichloréthylène) et un peu du composé de formule brute $C_4H_2Cl_5NO_2$. Nous ne pouvons montrer la formation ni d'acide dichloracétique,ni de tétrachloro-1-1-1-2 nitro-2 éthane.

Par contre si nous introduisons le monoxyde d'azote dans un ballon en plusieurs fois jusqu'à ce qu'il ne réagisse plus, il y a disparition du composé nitrosé bleu. Nous obtenons une quantité importante, de pentachloréthane et d'acide dichloracétique, du tétrachloro -1-1-1-2 nitro -2 éthane et du pentachloro-1-1-3-3-4 nitro -4 butène -1.

Nous ne connaissons pas le mécanisme de la formation du dioxyde de carbone.

Il serait intéressant de savoir si le CO_2 provient des deux atomes de carbone du trichloréthylène. Dans le cas contraire, nous aurions dû trouver des composés à un seul atome de carbone par exemple des dérivés chlorés ou chloronitrés du méthane.

De toute façon lorsque le dioxyde de carbone se forme, du chlore est libéré. Cela expliquerait que par action du monoxyde d'azote sur le trichloréthylène nous obtenions les mêmes produits que lors de l'action du chlorure de nitrosyle sur le trichloréthylène. D'ailleurs un mélange de monoxyde d'azote et de chlore à la lumière se comporte comme du chlorure de nitrosyle.

Ceci nous a suggéré la suite des réactions :

$$CHCl = CCl_2 + {}^{\circ}\underline{N} = \underline{O}| \longrightarrow CHClNO - CCl_2{}^{\circ}$$

$$CHClNO - CCl_2{}^{\circ} + CHCl = CCl_2 \longrightarrow CHClNO - CCl_2 - CH = CCl_2 + {}^{\circ}Cl$$

$$CHClNO - CCl_2 - CH = CCl_2 + NO \longrightarrow \tfrac{1}{2} N_2 + CHClNO_2 - CCl_2 - CH = CCl_2$$

$${}^{\circ}Cl + {}^{\circ}NO \longrightarrow NOCl$$

Les atomes de chlore réagissent sur le trichloréthylène pour donner du pentachloréthane. Intermédiairement il se forme le radical tétrachloréthyle $CHCl_2 - CCl_2{}^{\circ}$ et en se référant à B. TCHOUBAR(56) nous pouvons penser que l'atome de chlore se fixe sur l'atome de carbone le moins substitué.

$$CHCl = CCl_2 + {}^{\circ}Cl \longrightarrow CHCl_2 - CCl_2{}^{\circ} \longrightarrow CHCl_2 - CCl_3$$

Nous avons encore :

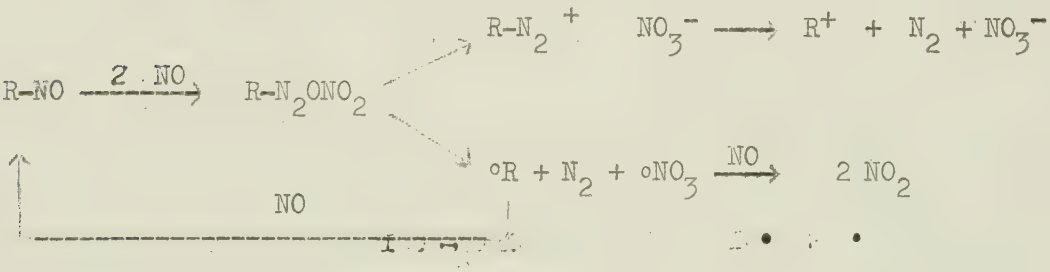
$$CHCl = CCl_2 + NOCl \longrightarrow CHClNO - CCl_3$$

$$CHClNO - CCl_3 + NO \longrightarrow \tfrac{1}{2} N_2 + CHClNO_2 - CCl_3$$

Le mécanisme de la réaction du monoxyde d'azote et d'un dérivé nitrosé libérant l'azote N_2 déjà proposé par BAMBERGER comme nous l'avons déjà cité plus haut a été précisé il y a quelques années par J.F.BROWN(54).

D'après cet auteur dans toute réaction faisant intervenir le monoxyde d'azote,le chlorure de nitrosyle,l'anhydride nitreux et même l'acide nitrique sur des hydrocarbures,on peut considérer, lorsqu'il se dégage de l'azote, une suite de réaction faisant intervenir un composé diazoïque dont la décomposition,soit par un processus homolytique soit par un processus hétérolytique,le premier étant prédominant,est génératrice d'azote.

BROWN rassemble les schémas suivants :



A la suite de J.F BROWN la plupart des auteurs indiquent que des traces de dioxyde d'azote sont nécessaires pour l'initiation de la réaction.

Ce gaz se trouve toujours malgré les précautions prises à l'état de traces dans le monoxyde d'azote.

Ce même mécanisme a été utilisé par HASZELDINE (17) et LACHER (15) lorsque ces auteurs font réagir le monoxyde d'azote sur les polyhalogénoéthylènes fluorés.

L'élimination de l'air dans nos tubes et ballons n'étant pas parfaite malgré l'emploi d'une pompe à huile nous nous trouvons toujours dans des conditions où des traces de dioxyde d'azote sont présentes au départ. En outre ce gaz apparait aussi au cours de l'opération.

Nous pouvons donc écrire les schémas :

$$CHCl = CCl_2 + {}^{\circ}NO_2 \longrightarrow CHClNO_2 - CCl_2{}^{\circ}$$

$$CHClNO_2 - CCl_2{}^{\circ} + NO \longrightarrow CHClNO_2 - CCl_2NO$$

$$CHClNO_2 - CCl_2NO + 2\ NO \longrightarrow CHClNO_2 - CCl_2N_2NO_3$$

$$CHClNO_2 - CCl_2N_2NO_3 + NO \longrightarrow CHClNO_2 - CCl_2{}^{\circ} + N_2 + 2\ NO_2$$

Le bilan de ces trois dernières réactions fait ressortir globalement que

$$4\ NO \longrightarrow N_2 + 2\ NO_2$$

schéma déjà indiqué par J.F BROWN (11) lors de l'action du monoxyde d'azote sur l'isobutylène non exposé à la lumière.

Le radical trichloro-1-1-2 nitro -2 éthyle peut réagir sur le trichloréthylène selon le schéma

$$CHClNO_2 - CCl_2{}^{\bullet} + CHCl = CCl_2 \longrightarrow CHClNO_2 - CCl_2 - CH = CCl_2 + {}^{\circ}Cl$$

ainsi que sur l'atome de chlore $^{\circ}Cl$ ainsi libéré

$$CHClNO_2 - CCl_2{}^{\circ} + {}^{\circ}Cl \longrightarrow CHClNO_2 - CCl_3$$

Des atomes de chlore sont libérés et nous pouvons penser qu'il se forme du chlorure de nitrosyle comme nous l'avons indiqué plus haut.

Les schémas que nous venons de citer si séduisants soient-ils sont certainement encore insuffisants parce qu'ils n'expliquent pas, du moins à première vue, la formation de l'acide dichloracétique.

Lors de la coupure oxydante de la molécule, il n'est pas impossible que de l'eau apparaisse et puisse provoquer des hydrolyses. Dans cette condition l'acide dichloracétique pourrait provenir de l'hydrolyse du chlorure d'acide correspondant.

Ce chlorure d'acide peut se former selon un mécanisme identique à celui utilisé par LACHER pour expliquer la formation d'un fluorure d'acide lors de l'action du monoxyde d'azote sur le trifluorchloréthylène.

LACHER (15) considère que l'action du dioxyde d'azote sur le radical nitro-2 trifluoro-1-2-2 chloro-1 éthyle $O_2N-CF_2-CFCl\circ$ conduit aussi bien au composé dinitré $O_2N-CF_2-CFCl-NO_2$ qu'à son isomère nitré et nitrite $O_2N-CF_2-CFCl-ONO$.

Dans ce cas il accède au fluorure d'acide à l'aide du schéma suivant :

$$O_2N-CF_2-CFCl-ONO \longrightarrow O_2N-CF_2-CFCl-O\circ + \circ NO$$

$$O_2N-CF_2-CFCl-O\circ \longrightarrow O_2N-CF_2-COF + \circ Cl$$

$$\circ Cl + \circ NO \longrightarrow NOCl$$

etc...

Nous avons vu plus haut que l'addition d'un atome de $\circ Cl$ sur le trichloréthylène conduit probablement au radical $CHCl_2-CCl_2\circ$.

Nous pouvons penser que l'action du dioxyde d'azote sur ce radical peut conduire à un nitrite isomère du dérivé nitré .

$$CHCl_2-CCl_2\circ + NO_2 \longrightarrow CHCl_2-CCl_2-ONO$$

Par analogie à ce que LACHER a écrit pour $O_2N-CF_2-CFCl-ONO$ nous aurons :

$$CHCl_2-CCl_2-ONO \longrightarrow CHCl_2-CCl_2-O\circ + \circ NO$$

$$CHCl_2-CCl_2-O\circ \longrightarrow \circ Cl + CHCl_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl$$

Lors de la coupure oxydante de la molécule il pourrait se former de l'eau qui hydrolyserait le chlorure d'acide .

$$CHCl_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl + H_2O \longrightarrow CHCl_2-COOH + HCl$$

En général nous avons cependant très peu de chlorure d'hydrogène dans les gaz.

En effet nous obtenons de l'acide dichloracétique et seulement des traces de chlorure de dichloracétyle comme semble le montrer la chromatographie. Or nous sommes en droit d'attendre ce dernier composé comme produit de l'oxydation du trichloréthylène par le monoxyde d'azote;ceci comme si nous opérions en présence d'oxygène.

De nombreux brevets (32,33) font état de l'action de l'oxygène sur le trichlorèthylène.

KIRKBRIDGE (32) fait passer de l'oxygène sur du trichloréthylène irradié par de la lumière ultra-violette et obtient du chlorure de dichloracétyle sans signaler autre chose.

W.T.MILLER (33) fait réagir un mélange équimoléculaire d'oxygène et de fluor sur le trichloréthylène à 0°. Cette réaction conduit au phosgène,au chlorure de dichloracétyle et à une série de composés : fluorure de dichloracétyle $CHCl_2$-COF,pentachloréthane et un composé de formule brute $C_4H_2Cl_6$.

Nous venons de voir que l'action du monoxyde d'azote sur le trichloréthylène conduit à des produits d'oxydation,dioxyde de carbone, monoxyde de carbone,ainsi qu'à des produits d'oxydation non dégradé. Au cours des réactions le monoxyde d'azote se réduisant en N_2 se comporte globalement comme s'il cédait son oxygène quel que soit le mécanisme réel. C'est pourquoi nous avons fait quelques essais en utilisant l'oxygène moléculaire lui-même ce qui doit donner lieu à des réactions plus simples à priori puisqu'il n'y a pas de matière azotée présente.

Nous avons fait réagir l'oxygène sur le trichloréthylène à la température ordinaire et à la lumière solaire. Nous constatons après 7 mois de réaction que les gaz renferment du chlorure d'hydrogène HCl (24%) du dioxyde de carbone CO_2 (28%) du phosgène $COCl_2$ (29%) du monoxyde de carbone CO (18%).

L'oxygène introduit a complètement disparu et nous pouvons conclure d'après l'analyse des gaz que 40 % de l'oxygène est fixé sur la matière organique.

Nous recueillons du chlorure de dichloracétyle. L'analyse chromotographique de ce composé nous montre qu'il contient des traces de tétrachlorure de carbone.

L'action de l'oxygène se résume essentiellement :

1) oxydation sans dégradation

$$CHCl = CCl_2 \longrightarrow CHCl_2\text{-}COCl$$

2) oxydation avec dégradation

$$CHCl = CCl_2 \longrightarrow HCl\ ,\ CO_2\ ,\ CO\ ,\ COCl_2$$

Ces réactions d'oxydation malgré leur simplicité apparente ne peuvent s'expliquer facilement.

Dans le cas du monoxyde d'azote les réactions sont encore beaucoup plus compliquées. En particulier on ne voit pas bien pourquoi l'action du monoxyde d'azote conduit à l'acide dichloracétique alors que l'action de l'oxygène aboutit au chlorure d'acide.

Il nous a semblé intéressant d'étudier l'action du monoxyde d'azote sur le chlorure de dichloracétyle ainsi que sur le chloroforme.

Les gaz de la réaction du monoxyde d'azote sur le chlorure de dichloracétyle en excès (une mole de NO pour 2 moles de chlorure de dichloracétyle) sont constitués par du chlorure d'hydrogène (54 %) du dioxyde de carbone (28 %),du monoxyde de carbone (7 %) et de l'azote (11 %).

Le monoxyde d'azote a complètement disparu.

Il y a 42 % de l'élément hydrogène introduit sous forme de chlorure de dichloracétyle qui se retrouve dans les gaz sous la forme de gaz chlorhydrique.

La quantité d'azote fixée sur la matière organique est importante et constitue 69 % de cet élément engagé sous forme de monoxyde d'azote. Par contre il n'y a que 15 % de l'élément oxygène introduit sous forme de NO qui est fixé sur la matière organique.

L'analyse chromotographique des produits liquides de la réaction nous permet de montrer la présence de tétrachlorure de carbone,de chloroforme (*) à coté de celle de chlorure de dichloracétyle inchangé.

Il est connu que la décomposition du chlorure de dichloracétyle donne du chloroforme et du monoxyde de carbone.

$$CHCl_2\text{-}COCl \longrightarrow CO + CHCl_3$$

A la fin de la réaction entre le monoxyde d'azote et le chloroforme, les gaz sont constitués par HCl (55%) $COCl_2$(2,1%) CO_2 (21,8%) CO (4,3%) et N_2 (16,7%).Les gaz se colorent intermédiairement en jaune roux.

Il y a 38,6% de l'élément hydrogène introduit sous la forme de chloroforme qui se trouve dans les gaz sous la forme de chlorure d'hydrogène.

(*) Remarque: Le pic attribué au chloroforme pourrait tout aussi bien être attribué au tétrachloréthylène.

Nous avons calculé que 40% des éléments azote et oxygène introduits sous la forme de monoxyde d'azote sont fixés sur la matière organique.

L'analyse chromatographique nous montre la présence de chloroforme, de tétrachlorure de carbone et de trois composés non identifiés dans les produits de la réaction.

Etant donné que les mélanges de monoxyde d'azote et de trichloréthylène ne dégagent pas ou seulement très peu de chlorure d'hydrogène, il semble qu'au cours des réactions qui se produisent ni le chlorure de dichloracétyle ni le chloroforme ne doivent intervenir. Nous n'avons décelé par chromatographie que des traces de chlorure de dichloracétyle et nous n'avons pu montrer la présence de chloroforme. Or les réactions entre le monoxyde d'azote, le chloroforme d'une part et le chlorure de dichloracétyle d'autre part, conduisent à la production de chlorure d'hydrogène en quantité importante (55% du volume gazeux final). C'est une raison supplémentaire qui nous permet de penser que ces deux composés ne se forment pas dans la réaction entre le monoxyde d'azote et le trichloréthylène.

Pour en revenir à la réaction du monoxyde d'azote sur le trichloréthylène, les gaz de la réaction proviennent de l'oxydation de celui-ci par celui-là ou par l'intermédiaire par exemple des composés nitrosés bleus.

Le produit bleu distillé est constitué par un mélange de trichloréthylène et de tétrachloro -1-1-1-2 nitroso-2 éthane.

Il semblait donc interessant d'étudier le comportement à la lumière solaire de ce liquide bleu aussi bien seul qu'avec le monoxyde d'azote.

Ce liquide est placé dans un tube laboratoire, où l'on fait le vide et que l'on expose à la lumière solaire. La coloration bleue disparait et l'on obtient un solide sublimable. Plus de la moitié de l'élément

azote (57%)introduit par l'intermédiaire du composé nitrosé se retrouve dans les gaz sous forme de monoxyde d'azote et d'azote. La composition centésimale des gaz obtenus est : chlorure d'hydrogène (8,8%) monoxyde de carbone (6,5%), dioxyde de carbone (29,5%),monoxyde d'azote (27%)et azote(28,1%).

La réaction du monoxyde d'azote sur le composé nitrosé bleu conduit à la production d'un important volume gazeux qui contient du chlorure d'hydrogène (15,4%),dioxyde de carbone (31,4%) monoxyde d'azote (17,2%) monoxyde de carbone (4%) et de l'azote (32,0%).

La quantité d'azote se trouvant dans les gaz est plus importante que celle introduite sous la forme de monoxyde d'azote.

La réaction du monoxyde d'azote sur le trichloréthylène a également été étudiéeà l'obscurité et à la lumière ultra-violette.

A l'obscurité le liquide jaunit et nous observons des vapeurs rousses dans les gaz. Après 18 mois de réaction nous n'avons pas obtenu de liquide bleu. Les gaz de la réaction sont constitués par du chlorure d'hydrogène (3,8%),du dioxyde de carbone (20,7%) du monoxyde d'azote (21,6%) et de l'azote (53,8%).

Nous avons fait un essai en irradiant le tube laboratoire à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure dont les radiations du visible ont été éliminées à l'aide d'un filtre U.G 11. Le mélange réactionnel est irradié par de la lumière dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 3100 Å et 4000 Å.

Nous observons intermédiairement un gaz roux et le liquide devient bleu après 230 heures d'exposition à la lumière ultra-violette. Le monoxyde d'azote a presque disparu et nous obtenons : CO_2 (29,4%),CO (2%), NO (5,9%) et N_2 (62,7%).

Il parait intéressant de comparer la durée de la réaction lorsqu'on opère à la lumière solaire ou à la lumière ultra-violette.L'ensoleillement des mois d'été permet d'obtenir le liquide bleu après neuf jours d'exposition à la lumière solaire,celui du printemps après 20 jours et dans ces cas la réaction est plus rapide qu'à la lumière ultra-violette où une exposition de 230 h,l'appareil

ne fonctionnant pas sans surveillance, nécessite une durée de réaction d'un mois. Par contre en hiver la réaction à la lumière solaire est plus lente qu'à la lumière ultra-violette et nécessite 50 jours de réaction.

En résumé nous pouvons dire que par action du monoxyde d'azote sur le trichloréthylène, nous obtenons du pentachloréthane ainsi que des dérivés à la fois chlorés et nitrés ou nitrosés de l'éthane, de l'acide dichloracétique ainsi que du dioxyde de carbone résultant de la coupure oxydante de la molécule.

La majeure partie de l'azote introduit sous forme de NO se retrouve dans les gaz sous forme de molécules N_2.

TÉTRACHLORÉTHYLÈNE

L'action du chlorure de nitrosyle sur le tétrachloréthylène a été étudiée par M.M.PERROT et CALVEZ (20,21) qui opèrent à la lumière solaire et à la température ordinaire.

Y.CALVEZ écrit que le monoxyde d'azote est sans action sur le tétrachloréthylène mais qu'en présence de peroxyde de benzoyle une coloration bleue apparait lentement.

A l'obscurité complète et à la température ordinaire le monoxyde d'azote ne réagit pas sur le tétrachloréthylène.

Irradié par des rayons ultra-violets ($3100 Å < \lambda < 4000 Å$) le monoxyde d'azote réagit très lentement sur le tétrachloréthylène. Les gaz se colorent légèrement en jaune roux mais le liquide ne bleuit que très lentement. Après 514 heures d'exposition à la lumière ultra-violette (pendant deux mois) le liquide est bleu très clair.

A la température ordinaire et à la lumière solaire nous avons fait réagir le monoxyde d'azote sur le tétrachloréthylène en opérant successivement avec, puis sans, peroxyde de benzoyle.

De plus nous avons fait des essais en opérant en présence d'une goutte de mercure.

Nous avons exploré le domaine allant d'une molécule de monoxyde d'azote pour 2 molécules de $CCl_2 = CCl_2$ à 2 molécules de monoxyde d'azote pour une mole de $CCl_2 = CCl_2$. La réaction dure de 4 mois à 18 mois.

Après quelques jours d'exposition à la lumière solaire le liquide devient vert clair puis bleu clair tandis qu'apparait un gaz jaune roux. La proportion de gaz jaune roux dans les gaz est toujours faible. Ce gaz jaune roux disparait au bout de trois mois tandis que, dans la plupart des essais, un solide bleu se sublime et se dépose sur la partie froide du ballon. Le liquide obtenu est bleu.

Pour suivre le cours de la réaction nous avons analysé les gaz. Nous avons séparé du dioxyde de carbone (de 10 à 25 %), du monoxyde de carbone (de 0 à 3 %) ou rarement du phosgène (de 0 à 3 %) du monoxyde d'azote qui n'a pas réagi (de 3 à 56 %) et de l'azote (de 20 à 60 %).

Les quantités de monoxyde d'azote qui n'entrent pas en réaction sont parfois assez importantes. Elles peuvent atteindre 40 % du monoxyde d'azote introduit dans le cas où nous opérons dans le domaine allant de 1,5 à 2 moles de NO pour une mole de tétrachloréthylène.

L'azote engagé sous forme de monoxyde d'azote se retrouve en azote organique (de 13 à 44%) en monoxyde d'azote qui n'a pas réagi (de 5 à 37%) et en azote N_2 (de 38 à 50%).

Le monoxyde d'azote cède son atome d'oxygène à la matière organique dans des proportions allant de 25 à 68 %. La fixation d'azote et d'oxygène sur la matière organique est la plus faible lorsqu'on opère avec un excès de monoxyde d'azote; c'est à dire lorsque nous engageons plus d'une molécule de monoxyde d'azote par molécule de tétrachloréthylène.

La présence de dioxyde de carbone dans des proportions allant de 10 à 25 % des gaz obtenus lors de la réaction n'a pu être expliqué entièrement. Comme dans le cas du trichloréthylène il faut remarquer que la

proportion de tétrachloréthylène qui est oxydé en dioxyde de carbone est faible.

Les produits de la réaction ayant un point d'ébullition inférieur à 120° ont été caractérisés par chromatographie en phase gazeuse.

Nous avons montré que lors de la réaction il se formait du tétrachlorure de carbone, de la chloropicrine, parfois du chlorure de trichloracétyle et un composé non identifié.

On pourrait supposer qu'il y a coupure de la molécule de tétrachloréthylène et qu'un seul de ses deux atomes de carbone donne du CO_2.

De nombreux auteurs font état de l'oxydation, par l'oxygène, du tétrachloréthylène (33,34,35,36,37).

A 100°, l'oxydation de C_2Cl_4 par un mélange de fluor et d'oxygène décrit par W.T. MILLER (33) conduit à du phosgène et à une série de composés fluorés : au chlorure de difluorochloracétyle $CClF_2$-COCl, au chlorure de fluorodichloracétyle CCl_2F- COCl et au fluoropentachloréthane C_2Cl_5F. A.RUSHMER (34) opère en présence de traces d'acide minéral non volatil (oléum à 65%) et irradie par une lampe à vapeur de mercure. A 100° l'oxydation du tétrachloréthylène par l'oxygène conduit au chlorure de trichloracétyle.

KENNETH (36) expose un mélange de tétrachloréthylène et d'eau à la lumière solaire. En présence d'oxygène il obtient de l'acide trichloracétique.

Pour comparer l'action de l'oxygène et du monoxyde d'azote nous relatons d'abord l'expérience entre l'oxygène et le tétrachloréthylène.

A la lumière solaire et à la température ordianire nous avons fait réagir l'oxygène sur le tétrachloréthylène. Nous avons en outre

essayé de déterminer si l'addition de peroxyde de benzoyle modifie la réaction.

Le liquide reste incolore pendant un an puis jaunit légèrement. Le tube est ouvert au bout de 15 mois. L'oxygène introduit a complètement disparu. Les gaz de la réaction sont constitués essentiellement par du phosgène (environ 70%) accompagné de dioxyde de carbone dans le cas où l'on opère en présence de peroxyde de benzoyle et de monoxyde de carbone (uniquement dans le cas où l'on opère sans peroxyde de benzoyle). L'analyse est imprécise à cause de la faible pression des gaz.

Le liquide incolore obtenu qui sent très fortement le phosgène est du chlorure de trichloracétyle. L'analyse chromatographique met en évidence ce chlorure d'acide et la présence de traces de tétrachlorure de carbone.

Nous avons vu qu'au début de la réaction entre le monoxyde d'azote et le tétrachloréthylène il se formait des vapeurs nitreuses. Nous devons comme BROWN (11) admettre que le monoxyde d'azote utilisé contient des traces de dioxyde d'azote. Ceci nous permet d'écrire

$$CCl_2 = CCl_2 + {}^{\circ}NO_2 \longrightarrow CCl_2NO_2 - CCl_2{}^{\circ}$$

$$NO_2\,CCl_2 - CCl_2{}^{\circ} + {}^{\circ}NO \longrightarrow NO_2CCl_2 - CCl_2NO$$

Nous n'avons pu mettre en évidence le tétrachloro nitro -1 nitroso-2 éthane.

$$CCl_2NO_2 - CCl_2NO + 2NO \longrightarrow CCl_2NO_2 - CCl_2N_2\,NO_3$$

$$CCl_2NO_2 - CCl_2N_2NO_3 + NO \longrightarrow N_2 + NO_2 + CCl_2NO_2 - CCl_2{}^{\circ}$$

Nous avons ici une production de dioxyde d'azote qui peut être globalement schématisé de la façon suivante :

$$CCl_2 = CCl_2 + 4NO \longrightarrow NO_2 + N_2 + CCl_2NO_2 - CCl_2{}^{\circ}$$

Comme il se forme du dioxyde de carbone, du chlore est libéré. Nous pouvons penser qu'il se forme du chlorure de nitrosyle

$$\circ Cl + \circ NO \longrightarrow NOCl$$

Ce chlorure de nitrosyle réagit sur le tétrachloréthylène comme l'a montré CALVEZ (21).

$$CCl_2 = CCl_2 + NOCl \longrightarrow CCl_3 - CCl_2NO$$

$$CCl_3 - CCl_2NO + NOCl \longrightarrow C_2Cl_6 + 2\ NO$$

De plus l'atome de chlore peut réagir sur le tétrachloréthylène

$$CCl_2 = CCl_2 + \circ Cl \longrightarrow CCl_3 - CCl_2\circ$$

$$CCl_3 - CCl_2\circ + \circ Cl \longrightarrow CCl_3 - CCl_3$$

ou globalement $CCl_2 = CCl_2 + Cl_2 \longrightarrow CCl_3 - CCl_3$

En outre du monoxyde d'azote est présent ainsi que du dioxyde d'azote en début de la réaction.

$$CCl_3 - CCl_2\circ + \circ NO \longrightarrow CCl_3 - CCl_2NO$$

$$CCl_3 - CCl_2\circ + \circ NO_2 \longrightarrow CCl_3 - CCl_2NO_2$$

Nous n'avons jamais isolé le composé nitré $CCl_3-CCl_2NO_2$ (F :192°) décrit par STEINKOPFF (38) qui l'obtient par action du chlorure de nitryle sur le tétrachloréthylène.

Nous avons vu précédemment que LACHER considère le nitrite isomère d'un dérivé nitré pour expliquer la formation de fluorure d'acide lors de l'action du monoxyde d'azote sur le trifluor chloréthylène. C'est de cette façon que nous avons expliqué la formation éventuelle du chlorure de dichloracétyle dans la réaction du monoxyde d'azote sur le trichloréthylène.

Par analogie avec ce que l'on a écrit précedemment pour le trichloréthylène nous considérons le nitrite isomère du pentachloronitroéthane $CCl_3-CCl_2\,NO_2$.

Dans ce cas nous avons :

$$CCl_3-CCl_2-ONO \longrightarrow NO + CCl_3-CCl_2-O\circ$$

$$CCl_3-CCl_2-O\circ \longrightarrow CCl_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl + \circ Cl$$

Nous n'avons pu mettre en évidence d'une façon certaine le chlorure de trichloracétyle. Toutefois par chromatographie en phase gazeuse nous avons,lors d'un essai,obtenu un pic dont la distance de retention correspond à ce chlorure d'acide. Toutefois le pic obtenu est symétrique et a une base assez étroite alors que les chlorures d'acides CH_3COCl,$CHCl_2COCl$,CCl_3COCl essayés isolément nous donnent des pics très dissymétriques ayant une base assez large.

Nous avons fait des essais en opérant en présence de mercure. Nous obtenons du sublimé,du calomel et les composés que nous reconnaissons habituellement lorsque l'on fait réagir le monoxyde d'azote sur le tétrachloréthylène.

Nous avons vérifié que du mercure et du tétrachloréthylène placés à la lumière solaire ne donnaient aucune réaction.

Ceci nous montre que du chlore est libéré lors de la réaction.

La réaction nous donne des composés à un seul atome de carbone : CO_2, CCl_4, CCl_3NO_2 et peut-être le composé non identifié. Ces trois derniers composés ont été mis en évidence par chromatographie en phase gazeuse. Il y a coupure de la molécule de tétrachloréthylène. Nous pouvons considérer qu'il se forme intermédiairement du dichlorocarbène.

Lors de la formation du CO_2,du chlore est libéré

$$:CCl_2 + 2\circ Cl \longrightarrow CCl_4$$

D'autre part les gaz contiennent du dioxyde d'azote.

$$^{\circ}CCl_2 + {}^{\circ}NO_2 \longrightarrow {}^{\circ}CCl_2NO_2$$

$$^{\circ}CCl_2NO_2 + {}^{\circ}Cl \longrightarrow CCl_3NO_2$$

Nous avons expliqué la formation du phosgène d'une façon similaire en admettant qu'il se forme un nitrite par action du dioxyde d'azote sur le dichlorocarbène ou sur le radical trichlorméthyle .

$$^{\circ}CCl_2 + {}^{\circ}NO_2 \longrightarrow {}^{\circ}CCl_2\,ONO$$

$$^{\circ}CCl_2\,ONO \longrightarrow {}^{\circ}NO + COCl_2$$

$$^{\circ}CCl_3 + {}^{\circ}NO_2 \longrightarrow CCl_3\,ONO$$

$$CCl_3\,ONO \longrightarrow {}^{\circ}NO + ClCCl_2O^{\circ}$$

$$ClCCl_2O^{\circ} \longrightarrow {}^{\circ}Cl + COCl_2$$

Nous avons vérifié que le monoxyde d'azote était sans action sur le tétrachlorure de carbone.

Par contre le monoxyde d'azote réagit sur la chloropicrine et nous avons montré par chromatographie qu'il se formait du tétrachlorure de carbone.

Les produits de la réaction sont constitués par un liquide bleu et un solide bleu plus ou moins foncé suivant les essais. Ce solide se sublime et se dépose sur la partie froide du ballon.

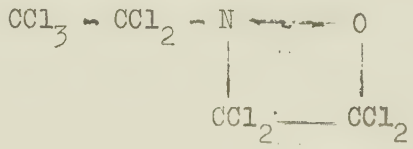
De plus lorsque l'on chauffe sous vide le liquide bleu de la réaction ,ce solide bleu se sublime.

CALVEZ obtient le même composé par action du chlorure de nitrosyle sur le tétrachloréthylène à la température ordinaire et à la lumière solaire.

C'est du pentachloronitrosoéthane. Ce solide bleu est toujours mélangé à de l'hexachloréthane.

Nous obtenons un liquide bleu qui est constitué en majorité par du tétrachloréthylène qui n'a pas réagi. La coloration bleue est due au pentachloronitrosoéthane qui s'y est dissous.

En fin de distillation nous obtenons un liquide incolore. Ce liquide se prend en masse pour donner un solide blanc qui, cristallisé dans l'alcool (F:90°), est identique à celui décrit par CALVEZ et obtenu par action du chlorure de nitrosyle sur le tétrachloréthylène. Ce composé a pour formule brute C_4Cl_9NO et répondrait à un composé ayant la structure



C'est la tétrachloro (pentachloréthyl)-2 oxazétidine -1-2.

Cette structure a été proposé par HASZELDINE (17,27) pour des composés obtenus par action du monoxyde d'azote, sous l'influence de rayons ultra-violets, sur des oléfines halogénées, surtout fluorées.

L'addition du monoxyde d'azote conduit à

$$2\,NO + CF_2 = CF_2 \longrightarrow NO\text{-}CF_2 - CF_2\text{-}NO$$

Il y a ensuite oxydation en $NO_2 - CF_2 - CF_2 - NO$ qui se condense avec $CF_2 = CF_2$. HASZELDINE obtient la tétrafluoro(tétrafluoro nitro -2 éthyl) -2 oxazétidine -1-2

Nous avons étudié le solide bleu obtenu lors de la réaction. Le solide bleu est placé dans un tube que l'on scelle après y avoir fait le vide. Le tube est chauffé à 150°. Les gaz de la réaction sont colorés en jaune roux. Ils sont

constitués par du chlorure de nitrosyle (17 %) du phosgène (10 %) du du dioxyde d'azote (3,5 %) et surtout par du monoxyde d'azote (56 %). Le résidu gazeux (13 %)est constitué par de l'azote N_2.

Nous déterminons que 80 % de l'azote introduit sous forme de composé nitrosé se retrouve dans les gaz.

Le composé bleu disparait et nous obtenons un solide blanc. C'est de l'hexachloréthane.

$$CCl_3 - CCl_2NO \longrightarrow CCl_2 = CCl_2 + NOCl$$

$$2\,NOCl \rightleftharpoons 2\,NO + Cl_2$$

$$CCl_2 = CCl_2 + Cl_2 \longrightarrow CCl_3 - CCl_3$$

$$CCl_3CCl_2NO + NOCl \longrightarrow CCl_3 - CCl_3 + 2\,NO$$

Le liquide bleu obtenu lors de la réaction est placé dans un tube avec du monoxyde d'azote à la lumière solaire pendant 7 mois. Nous obtenons un solide blanc (de l'hexachloréthane) tandis que les gaz comprennent du dioxyde de carbone (27 %),du monoxyde d'azote (40 %) du monoxyde de carbone (3 %) et de l'azote N_2 (30 %).

Il n'y a pas de fixation de l'élément azote sur la matière organique. Le monoxyde d'azote n'a qu'un rôle oxydant (43 % de l'élément oxygène introduit sous forme de monoxyde d'azote est fixé sur la matière organique).

Par son action sur le tétrachloréthylène,le monoxyde d'azote est surtout un agent nitrosant et oxydant. Nous n'avons pu mettre en évidence de façon certaine un dérivé nitré. Par contre nous avons prouvé d'une façon certaine la coupure de la molécule de tétrachloréthylène puisque nous avons montré la présence dans les produits de la réaction de cinq composés à un seul atome de carbone : CO_2, CO, $COCl_2$, CCl_4, CCl_3NO_2.

Un composé signalé par les chromatogrammes n'a pas été identifié.

Par chromatographie gazeuse nous avons vérifié que ce composé n'était ni NO_2, ni NOCl ni le dichloro-dinitrométhane.

TRIFLUORCHLORÉTHYLÈNE

Nous avons vu que l'action du monoxyde d'azote sur le trifluorchloréthylène a déjà fait l'objet des travaux de LACHER (15) et de YAKOUBOVITCH (16).

Ces auteurs n'opèrent pas à la lumière solaire.

Nous avons fait réagir un mélange équimoléculaire de monoxyde d'azote et de trifluorchloréthylène en opérant à la température ordinaire et à la lumière solaire.

La réaction est arrêtée au bout de 5 mois.

Après 4 jours de réaction il y a apparition d'un gaz bleu signe de la formation d'un composé nitrosé gazeux. Ce gaz bleu disparait très rapidement et nous obtenons un liquide vert qui jaunit peu à peu. A la fin de la réaction il y a des traces de gaz jaune roux.

Le monoxyde d'azote introduit a complètement disparu.

L'analyse des gaz formés nous permet de séparer un gaz soluble dans l'eau. Ce gaz constitue 16 % du volume gazeux final. La solution aqueuse obtenue est acide et contient les anions fluorures et chlorures. Le gaz restant trouble l'eau de chaux. Il contient du dioxyde de carbone. Il y a 38,5 % des gaz qui sont solubles dans la soude. Nous trouvons aussi 3,8 % de trifluorchloréthylène n'ayant pas réagi. Nous dissolvons ce gaz dans l'alcool. Le résidu gazeux (41,5 %) est constitué par de l'azote.

A la distillation nous recueillons un liquide incolore qui bout à 41° sous 125mm. L'analyse chromatographique de ce liquide nous montre qu'il est constitué par trois composés ayant des distances de retention très petite.

Nous obtenons encore deux fractions. Nous n'avons pas identifié ces composés.

Nous aurions aimé savoir s'ils sont identiques à ceux obtenus par YAKOUBOVITCH (25,26) HASZELDINE (23,27) et CALVEZ (20,21) lorsque ces auteurs font réagir le chlorure de nitrosyle sur le trifluorchlor - éthylène.

Ces auteurs obtiennent le trichloro -1 -1-2 trifluoro-1-1-2 éthane $CFCl_2 - CF_2Cl$ et le dichloro-1-2 trifluoro-1-2-2 nitro-1 éthane $CFClNO_2 - CF_2Cl$.

HASZELDINE chauffe le mélange réactionnel à 100°, YAKOUBOVITCH opère à 20° sans parler de l'éclairage et CALVEZ opère à la lumière solaire et à la température ordinaire. CALVEZ a en outre mis en évidence le chlorotrifluoro -1-1-2 nitroso -1 nitro -2 éthane $CF_2NO - CFClNO_2$.

En conclusion le monoxyde d'azote en présence des dérivés polyhalogénés de l'éthylène étudiés agit comme agent oxydant, nitrosant et nitrant. Nous avons identifié des composés chlorés, chloronitrés, chloronitrosés identiques à ceux obtenus par CALVEZ par action du chlorure de nitrosyle sur le trichloréthylène et le tétrachloréthylène. On isole des produits d'oxydation tels que le dioxyde de carbone et l'acide dichloracétique et nous avons montré l'existence de composés à un seul atome de carbone dans le cas de l'action du monoxyde d'azote sur le tétrachloréthylène.

Le monoxyde d'azote introduit se retrouve en azote organique et en N_2.

ACTION DU MONOXYDE D'AZOTE SUR LE DICHLORÉTHANE

Disposant de dichloréthane nous avons voulu voir qualitativement si, en présence de monoxyde d'azote, une réaction se déroulait d'une façon analogue à celle observée pour le trichloréthylène.

Aussi nous décrivons brièvement deux expériences.

Nous avons fait réagir le monoxyde d'azote sur le dichloréthane en opérant dans des tubes scellés qui sont exposés à la lumière solaire.

Au début de la réaction nous observons l'apparition d'un gaz jaune roux et le liquide se colore en vert pâle. Puis, les gaz jaune roux disparaissent tandis que le liquide devient jaune pâle puis incolore. Nous n'avons pas observé de coloration bleue même transitoirement.

A la fin de la réaction, les gaz contiennent du chlorure d'hydrogène (ou un chlorure d'acide volatil) (de 5 à 11%), du dioxyde de carbone(12%) du monoxyde de carbone (7 à 13 %) et de l'azote (de 66 à 69 %).

Nous n'avons pas reconnu la présence de phosgène.

Nous avons déterminé que 10 % de l'élément azote et 75 % de l'élément oxygène introduit sous forme de monoxyde d'azote étaient fixés sur la matière organique.

Le produit liquide de la réaction est constitué en majeure partie par du dichloréthane qui n'a pas réagi.

L'analyse chromatographique nous montre qu'à coté du dichloréthane se trouve des traces de chloroforme, de chloropicrine et de dichloro-dinitro-méthane.

CHAPITRE DEUXIÈME

ACTION DU MONOXYDE D'AZOTE SUR QUELQUES HYDROCARBURES ET SUR LE BENZALDÉHYDE

En le faisant agir sur quelques dérivés halogénés de l'éthylène nous venons d'étudier les propriétés nitrosantes,nitrantes et ozydantes du monoxyde d'azote lorsque la réaction a lieu à la température ordinaire et à la lumière solaire.

Dans les mêmes conditions opératoires nous avons voulu étendre cette réaction aux hydrocarbures aliphatiques et aromatiques.

Etude bibliographique

De la littérature nous n'avons retenu que les travaux qui nous semblaient être les plus intéressants.

Radical libre lui-même le monoxyde d'azote est un intercepteur de radicaux libres;voir (8).

Cette particularité explique le rôle joué par le monoxyde d'azote, même à l'état de trace dans l'inhibition du développement des chaînes comme l'ont montré STAVELEY et HINSHELWOOD (39) en utilisant la voie thermique. TRAVERS (9) chauffe à 590° un mélange d'éthane et de monoxyde d'azote. La décomposition primaire de l'éthane qui normalement a lieu à cette température est considérablement réduite par la présence de monoxyde d'azote. Dans la réaction du monoxyde d'azote sur l'éthane TRAVERS obtient de l'hydrogène,du monoxyde de carbone,du méthane, probablement de l'éthylène et de l 'azote N_2.

De même SILCOCKS (40) note l'effet inhibiteur du monoxyde d'azote sur la polymérisation thermique de l'acétylène. Il opère entre

430° et 470° et obtient CO, CH_4, C_2H_4, et N_2.

De nombreux auteurs (41,42,43,44) utilisent le monoxyde d'azote comme catalyseur gazeux dans la réaction d'oxydation par l'air du méthane en aldéhyde formique. Ils opèrent entre 500° et 800°. Le mécanisme suivant est proposé par ces auteurs :

$$NO_2 \longrightarrow NO + O$$

$$CH_4 + O \longrightarrow {}^1CH_2 + H_2O$$

$${}^1CH_2 + NO_2 \longrightarrow HCHO + NO$$

$$NO + O_2 \longrightarrow NO_2 + O$$

PATRY et ENGEL ont étudié (44) quantitativement la réaction entre le monoxyde d'azote et le méthane par la méthode dite du courant gazeux dans un tube de silice chauffé à haute température. Lorsque la réaction a lieu vers 1000° - 1100° le système évolue vers la formation de monoxyde et de dioxyde de carbone suivant les deux réactions.

$$4\ NO + CH_4 \rightleftharpoons CO_2 + 2\ H_2O + 2\ N_2$$

$$6\ NO + 2\ CH_4 \rightleftharpoons 2\ CO + 4\ H_2O + 3\ N_2$$

Lors de réactions secondaires ils obtiennent des gaz éthyléniques, de l'ammoniac et surtout de l'acide cyanhydrique suivant la réaction

$$NO + CH_4 \rightleftharpoons HCN + H_2O + \tfrac{1}{2} H_2$$

Dans la pyrolyse du nitrite de méthyle à 150 - 240° L.PHILLIPS (45) indique que le monoxyde d'azote formé dans cette réaction réagit avec les radicaux obtenus.

$$CH_3\text{-}ONO \rightleftharpoons CH_3O\circ + \circ NO$$

$$CH_3O\circ + \circ NO \longrightarrow CH_2O + HNO$$

$$CH_3O_\circ + CH_2O \longrightarrow CH_3OH + {}_\circ CHO$$

$${}_\circ CHO + {}_\circ NO \longrightarrow HNO + CO$$

$${}_\circ CH_3 + {}_\circ NO \longrightarrow CH_3NO \longrightarrow CH_2 = N\text{-}OH \longrightarrow HCN + H_2O$$

$$2\ HNO \longrightarrow N_2O + H_2O$$

PHILLIPS obtient effectivement du protoxyde d'azote.

Lors de la radiolyse du cyclohexane il y a formation d'hydrogène atomique et MILHAUD (46) a mesuré le rendement de la consommation de monoxyde d'azote au cours de l'irradiation γ du cyclohexane. Lors de la réaction il y a dégagement d'azote puis, lorsque tout le monoxyde d'azote a réagi, l'hydrogène se dégage.

R.CRAMER (58) fait réagir l'acétylène sur un mélange de monoxyde et de dioxyde d'azote au sein de l'acétate d'éthyle à 50 - 65° et sous 12 à 20 atmosphères. Il obtient des dérivés de l'isoxazole.

La photolyse de l'acétaldéhyde à haute température a été étudiée par V.PRÉTOTIUS (47) d'une part et par MITCHEL et HINSHELWOOD (7) d'autre part. La réaction a lieu en présence de monoxyde d'azote et sous l'effet de rayons ultra-violets émis par une lampe à vapeur de mercure.

Par exemple, HINSHELWOOD irradie pendant 12 heures à 300° un mélange contenant 3 moles d'acétaldéhyde pour une mole de monoxyde d'azote. Il obtient CO_2 (1,7 %) des carbures non saturés (0,7 %) CO (51,2 %), CH_4 (40,5 %) et de l'azote N_2 (6,7 %).

Lors de la photolyse de l'acétaldéhyde, le radical méthyle peut réagir de la façon suivante :

$${}_\circ CH_3 + {}_\circ NO \longrightarrow CH_3NO$$

$$CH_3NO \longrightarrow CH_2 = N - OH$$

$$CH_2 = N - OH \longrightarrow HCN + H_2O$$

Dans une expérience où l'acétaldéhyde contient 3 % de NO seulement HINSHELWOOD n'a pu identifié de cyanure.

Le monoxyde d'azote réagit sur l'acide cyanhydrique. Cette réaction décrite par NEUMANN et MANKE (57) a lieu à haute température.

$$4\ HCN + 10\ NO \longrightarrow 7\ N_2 + 4\ CO_2 + 2\ H_2O + 850{,}1\ Kcal.$$

Lors de la photolyse de l'acétaldéhyde, en opèrant à 300° PRETORIUS a également montré que les deux réactions suivantes avaient lieu .

$$CH_3\ CHO + h\nu \longrightarrow CH_4 + CO$$

$$CH_3\ CHO + h\nu \longrightarrow {}^{\circ}CH_3 + {}^{\circ}CHO$$

La première réaction est considérablement réduite lorsqu'il opère en présence de monoxyde d'azote.

Le radical méthyle peut réagir de plusieurs façons. Il peut soit s'unir à un autre ${}^{\circ}CH_3$ pour donner de l'éthane, soit réagir avec le monoxyde d'azote comme l'a montré HINSHELWOOD ou réagir avec l'acétaldéhyde.

$${}^{\circ}CH_3 + CH_3\ CHO \longrightarrow CH_4 + CO + {}^{\circ}CH_3$$

$${}^{\circ}CHO + NO \longrightarrow CHONO$$

$$2\ CHONO \longrightarrow 2\ CO + 2\ NO + H_2$$

Dans les produits de la réaction, l'hydrogène n'est présent qu'en très petite quantité.

Cette étude bibliographique nous montre qu'il y a peu de choses sur les hydrocarbures. Par contre, nous trouvons beaucoup de choses sur les aldéhydes; c'est pourquoi nous avons voulu connaître le comportement du benzaldéhyde, pour ne choisir qu'un exemple dans notre dispositif expérimental.

ACTION DU MONOXYDE D'AZOTE SUR LE BENZALDÉHYDE

Les propriétés oxydantes du monoxyde d'azote ont également été étudiées par L.P. KUHN (6) qui à 50° emploie le monoxyde d'azote pour oxyder le benzaldéhyde en acide benzoïque sans parler de l'éclairement.

De petites quantités de dioxyde d'azote sont nécessaires pour que la réaction ait lieu.

$$C_6H_5 - CHO + NO \longrightarrow C_6H_5 - COOH + \tfrac{1}{2} N_2$$

Il distingue une réaction de déclenchement

$$C_6H_5 - CHO + NO_2 \longrightarrow C_6H_5 - CO_o + HNO_2$$

et une réaction de finition.

A partir du radical benzoyle obtenu dans la réaction de déclenchement L.P. KUHN propose le mécanisme suivant (6):

$$C_6H_5 - CO_o + {}^oNO \longrightarrow C_6H_5 - CONO$$

$$C_6H_5 - CONO + 2\,NO \longrightarrow C_6H_5 - CO-N = N - ONO_2$$

$$C_6H_5 - CO-N = N-ONO_2 \longrightarrow C_6H_5CO_o + N_2 + {}^oNO_3$$

$${}^oNO_3 + {}^oNO \longrightarrow 2\,NO_2$$

Il y a production de dioxyde d'azote. L.W.BASS et T.B. JOHNSON (48) ont étudié l'action du dioxyde d'azote sur les hydrocarbures, alcools et aldéhydes aromatiques. En particulier le benzaldéhyde est oxydé en acide benzoïque à l'obscurité et à la lumière solaire dans des tubes scellés. La réaction dure trois mois et le rendement de

l'opération est de 75% dans le cas où celle-ci a lieu à la lumière solaire.

Nous avons fait réagir le monoxyde d'azote sur le benzaldéhyde. Nous opérons dans des tubes ou des ballons scellés qui sont exposés à la lumière solaire pendant un à deux mois.

Après une journée d'exposition d'abondantes vapeurs rousses apparaissent dans le ballon. Les gaz sont alors refroidis à - 30° par un mélange de neige carbonique et d'acétone. Un liquide bleu caractéristique de l'anhydride nitreux se condense sur la paroi du tube qui a été refroidie.

Le liquide se colore rapidement en vert tandis qu'apparait un abondant précipité d'acide benzoïque bien cristallisé en paillette.

Après une quinzaine de jours d'exposition le liquide restant devient orangé, et un solide orangé se forme et colore l'acide benzoïque.

Pour suivre le cours de la réaction nous avons analysé les gaz.

Nous avons séparé du gaz carbonique (de 6 à 12%), du monoxyde d'azote (de 0 à 45%) si celui-ci est en excès, du dioxyde d'azote (de 0 à 4%) lorsque la réaction n'est pas terminée et de l'azote (de 45 à 88%).

Au début de la réaction la totalité de l'élément azote du monoxyde d'azote qui réagit se retrouve dans les gaz sous la forme d'azote N_2 et ce n'est que lorsque l'on se trouve en présence d'un excès de monoxyde d'azote qu'il y a enrichissement de la matière en azote organique. Cependant le pourcentage de monoxyde d'azote qui donne de l'azote organique n'a jamais dépassé 13% du monoxyde d'azote engagé dans la réaction.

Lorsque tout le benzaldéhyde est oxydé en acide benzoïque le pourcentage de monoxyde d'azote réagissant qui produit du dioxyde de carbone est plus important; de plus c'est à ce stade de la réaction qu'apparait un solide jaune orangé non identifié.

L'acide benzoïque formé se sublime et se dépose sur les parois du tube laboratoire.

Nous avons vérifié que le monoxyde d'azote était sans action sur l'acide benzoïque.

Le solide formé lors de la réaction est un solide teinté, suivant les essais, en jaune, en orangé ou en orangé brun.

L'acide benzoïque est extrait à chaud par de la ligroine en opérant dans un Kumagava.

Le résidu insoluble dans la ligroïne est un solide brun faiblement azoté(N:1,5%). Cette substance n'a pas été identifiée. Elle est également insoluble dans la soude.

Nous avons fait réagir le monoxyde d'azote sur le benzaldéhyde en opérant à l'obscurité. Nous observons également l'apparition de vapeurs rousses pendant la réaction. La durée de celle-ci est de cinq mois tandis qu'à la lumière solaire elle n'est que d'un mois au maximum.

A l'obscurité l'acide benzoïque formé n'a pas jauni. La totalité de l'élément azote introduit se retrouve dans les gaz sous la forme d'azote N_2.

Lors de la réaction entre le monoxyde d'azote et le benzaldéhyde le monoxyde d'azote se comporte comme en agent d'oxydation. Nous obtenons essentiellement de l'acide benzoïque et de l'azote N_2 mais d'autres réactions peu importantes ont lieu également puisque l'on montre qu'il apparait du dioxyde de carbone ainsi qu'une matière solide faiblement azotée non identifiée.

ACTION DU MONOXYDE D'AZOTE SUR LE BENZÈNE

I.O.GORISLAVETS (49) a étudié la nitration photochimique du benzène et du nitrobenzène par le bis-dioxyde d'azote N_2O_4 et obtient respectivement du nitrobenzène et du dinitrobenzène.

M.R.PERROT (18) chauffe un mélange de benzène et de chlorure de nitrosyle à 220° pendant 5 h et obtient du chlorure d'hydrogène, du dioxyde de carbone, du monoxyde d'azote et de l'azote.

Nous avons fait réagir le monoxyde d'azote sur le benzène en opèrant à la température ordinaire et à la lumière solaire.

Le liquide jaunit au cours de la réaction et les gaz restent incolores. Il n'y a pratiquement pas de réaction même au bout de 7 mois. Puis nous observons de faibles vapeurs rousses dans les gaz. Au bout de 18 mois nous ouvrons le tube. Il contient du CO_2 (22,4%) du NO (52,5%) et de l'azote N_2 (25,1%).

La totalité des éléments azote et oxygène introduits sous forme de monoxyde d'azote se retrouve dans les gaz. Le produit de la réaction est distillé. Il passe à la distillation comme du benzène et il reste dans le ballon très peu d'une huile jaune qui n'a pas été identifiée. La fraction benzénique a été étudiée au chromatographe en phase gazeuse. Nous identifions du benzène et mettons en évidence un composé ayant une distance de retention assez petite (12mm). Ce composé n'a pas été identifié.

ACTION DU MONOXYDE D'AZOTE SUR LE TOLUÈNE

H. EXLEY (31) et M.R.PERROT (18) ont fait réagir le chlorure de nitrosyle sur le toluène. MULLER (50) a utilisé un mélange de chlore et de monoxyde d'azote. Ces auteurs opèrent à la lumière solaire et obtiennent entre autres des composés chlorés et nitrosés.

Nous avons fait réagir le monoxyde d'azote seul sur le toluène en opérant à la lumière solaire et à la température ordinaire.

Nous observons la formation de quelques vapeurs rousses qui disparaissent au bout d'un mois de réaction.

Le liquide verdit, jaunit pour devenir très rapidement orangé. L'analyse des gaz nous permet d'identifier du CO_2 (de 12 à 20%), du NO (de 33 à 63%) et de l'azote N_2 (de 23 à 46%).

La quantité de l'élément azote fixé sur la matière organique n'est pas importante (de 5 à 9% de l'élément azote du monoxyde d'azote engagé).

Par contre le monoxyde d'azote agit surtout en agent d'oxydation. En effet il y a de 27 à 61% de l'élément oxygène introduit sous la forme de NO qui est fixé sur la matière organique. Il faut remarquer qu'une importante fraction du monoxyde d'azote introduit dans la réaction ne réagit pas.

La distillation du liquide orangé obtenu nous permet de récupérer la majeure partie du toluène introduit dans la réaction.

Nous obtenons en outre un solide jaune non identifié qui fond à 68-74° et un liquide orangé assez fortement azoté (N:9,15%).

Dans les produits de la réaction nous n'avons pu caractériser ni le biphényleni le diphényléthane,ni du diphénylfuroxane.

ACTION DU MONOXYDE D'AZOTE SUR LE STYROLÈNE

En faisant agir le chlorure de nitrosyle sur le styrolène M.R.PERROT (18) obtient de l'azote,des produits chlorés et nitrés et en particulier de ω - nitrostyrolène.

En voulant déterminer la solubilité du monoxyde d'azote dans le styrolène,DEVINS et WINKLER (52) ont obtenu une substance cristalline blanche et un gaz inerte qu'ils supposent être de l'azote.

BENSON (14) fait réagir le monoxyde d'azote sous pression sur une solution de styrolène dans l'anhydride acétique. Il obtient de l'ω nitrostyrolène sans s'occuper des gaz.

A la température ordinaire et à la lumière solaire nous avons fait réagir le monoxyde d'azote sur le styrolène. La réaction dure de 4o jours à 22 mois.

Au début de la réaction le liquide jaunit puis brunit rapidement. On note l'apparition de quelques cristaux de solide sur le fond du ballon. Les gaz ne sont jamais colorés.

L'analyse des gaz nous montre que ceux-ci renferment du dioxyde de carbone (de 5 à 18%),de l'azote(de 75 à 95%) mais rarement du monoxyde d'azote (de 0 à 15%).

L'élément azote fixé (de 40 à 44%) l'est probablement sous forme de produits nitrés. En effet de 85 à 90 % de l'élément oxygène introduit sous forme de NO est fixé sur la matière organique soit deux atomes d'oxygène pour un atome d'azote.

Le produit brut de la réaction (%N:3,7%)est distillé. On recueille du styrolène. Il reste une masse brunâtre.

Par chauffage de cette masse sous pression réduite nous avons recueilli quelques cristaux d'un solide blanc qui s'est sublimé. Ce composé fond à 122 - 123°. C'est probablement de l'acide benzoïque.

Nous obtenons également

- un liquide orangé azoté.Quelques cristaux de solide jaune se déposent au fond du liquide.
- Quelques cristaux de solide blanc F:145-148°
- un résidu brun qui est insoluble dans l'éther. Ce produit est azoté.

Ces trois composés n'ont pas été identifiés.

ACTION DU MONOXYDE D'AZOTE SUR LE PHÉNYLACÉTYLÈNE

L'action du chlorure de nitrosyle sur le phénylacétylène a été étudié par M.M.PERROT et BERGER (19,53). Ces auteurs opèrent à la lumière solaire et à la température ordinaire.

Dans les mêmes conditions opératoires nous avons fait réagir le monoxyde d'azote sur le phénylacétylène.

Le liquide se colore rapidement en rouge brun puis en brun foncé. Les gaz restent incolores. Nous observons quelques paillettes de solide blanc qui se sont sublimées et se sont déposées sur la paroi du tube laboratoire. L'analyse des gaz nous montre que la quantité de dioxyde de carbone formée est importante (de22 à 36% des gaz formés). Comparé au phénylacétylène introduit,nous pouvons dire que 12,4% du phénylacétylène sont oxydés en donnant une molécule de dioxyde de carbone. A la fin de la réaction, il ne

reste que des traces de monoxyde d'azote. L'élément azoté introduit sous forme de monoxyde d'azote se retrouve dans les gaz (N_2 :60% des gaz de la réaction) et en azote organique (de 40 à 50% du NO engagé).

Les réactions d'oxydation sont assez importantes puisque 60 à 70% de l'élément oxygène introduit sous forme de NO est fixé sur la matière organique.

Le produit de la réaction est constitué par un liquide très visqueux qui est distillé sous pression réduite.

Nous isolons du phénylacétylène qui n'a pas réagi puis quelques cristaux d'un solide jaune clair qui fond à 119-121°.

L'établissement de la formule brute à partir de l'analyse élémentaire et un essai de mélange avec de l'acide benzoïque sans dépression du point de fusion nous montre que ce composé est de l'acide benzoïque.

Nous obtenons un liquide brun rouge que l'on n'a pas identifié.

L'étude de la réaction du monoxyde d'azote sur les hydrocarbures est incomplète. Au cours de ces essais nous nous sommes essentiellement attaché à l'évolution des gaz en les analysant de façon à montrer l'existence ou non d'une réaction.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

1) Préparation du monoxyde d'azote.

Le monoxyde d'azote est préparé selon la méthode classique par action du nitrite de sodium (38g dans 150 cm^3 d'eau) sur du sulfate ferreux acidifié par de l'acide sulfurique. Le gaz est envoyé dans un flacon de WOOLF à 3 tubulures dont une inférieure préalablement rempli d'eau et jouant le rôle de gazomètre.

2) Appareillage.

Le gaz est alors séché pendant plusieurs jours sur un mélange de chlorure de calcium et de chaux sodée dans un ballon de deux litres avant d'être mis en réaction.

Les réactions ont lieu dans des tubes laboratoires de 300 cm^3 pour étudier les gaz et dans des ballons de 2 litres pour obtenir des quantités plus importante de matière.

Le tube laboratoire est constitué par un tube en verre pyrex de 2,5 cm de diamètre et de 50 à 70cm de longueur. Il est prolongé par des tubes dont les diamètres vont en se rétrécissant pour se terminer par un tube semi-capillaire.

On place à l'intérieur du tube un percuteur en verre qui permettra de briser les ampoules de réactifs une fois le tube scellé.

On ferme le tube dans sa partie la plus large et on fait le vide par le tube semi-capillaire.

Afin d'avoir des quantités plus importantes de produits liquides ou solides la réaction a lieu dans un ballon de 2 litres munis d'une tubulure latérale semi-capillaire suivant une technique utilisée par BERGER (53) dans notre laboratoire.

3) Introtuction des réactifs.

Le réactif liquide est placé dans des ampoules en verre mince. Les ampoules sont introduites par la partie la plus large du tube ou par le col du ballon.

A l'aide d'une pompe à huile nous faisons le vide dans le ballon ou le tube laboratoire et nous y introduisons le monoxyde d'azote sous une pression donnée.

L'élément important du montage est la burette de BUNTE. Celle-ci sert de volant et permet de mesurer la pression du gaz introduit.

On scelle alors le tube en restant légèrement en dessous de la pression atmosphèrique. Le tube semi-capillaire est terminé par une pointe effilée.

La pointe effilée sert à relier, à la fin de la réaction le tube ou le ballon à la burette de BUNTE par l'intermèdiaire d'un raccord de caoutchouc à vide. La rupture de la pointe sous la pression du doigt détent le gaz dans la burette.

4) Analyse des gaz.

La burette de BUNTE nous permet de mesurer la pression des gaz et d'en prélever un échantillon.

Les gaz sont dissous sélectivement dans des réactifs appropriés.

L'eau absorbe le gaz chlorhydrique et peut-être un peu de dioxyde de carbone . Ce dernier gaz est obsorbé par une solution de soude caustique. Ces deux réactifs (eau et solution de soude) sont introduits directement

dans la burette. Dans un cas tel que celui-ci on vérifie effectivement que le gaz dissous dans l'eau renferme du chlorure d'hydrogène en dosant les chlorures dans la solution. Lorsqu'aucun gaz ne se dissout dans l'eau on vérifie que la solution sodique ne contient pas de chlorure.

Le monoxyde d'azote est obsorbé dans une pipette de HEMPEL garnie d'une solution de sulfate ferreux dans l'acide sulfurique (15 parties de $FeSO_4$ cristallisé à 7 H_2O, 15 parties de H_2SO_4 concentré et 70 parties d'eau).

Le monoxyde de carbone est absorbé par une solution de chlorure cuivreux ammoniacal. On prépare cette solution de la manière suivante: 200g de chlorure cuivreux sont agités avec une solution de chlorure d'ammonium (250 g dissous dans 750 cm^3 d'eau) et on ajoute ensuite pour 3 volumes de cette solution, un volume d'ammoniaque de densité 0,910. On place une spirale de cuivre dans la bouteille pour que la solution se conserve.

Le protoxyde d'azote est absorbé par l'alcool (3 volumes de N_2O sont solubles dans un volume d'alcool).

L'oxygène est recherché avec la solution de pyrogallol dans la potasse caustique.

Le résidu est contitué par de l'azote. On peut, pour le caractériser, le brûler dans un petit tube contenant du lithium.

Le nitrure de lithium est hydrolysé ensuite par de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique dilué et on dose l'azote sous la forme d'ammoniac.

CHAPITRE DEUXIÈME

ACTION DU MONOXYDE D'AZOTE SUR LE TRICHLORÉTHYLÈNE

Les réactions ont lieu dans des tubes scellés à la lumière solaire et à la température ordinaire.

EXEMPLE D'ANALYSE DE GAZ

371 cm^3 NO (0,0165 mole)

3,6 g $CHCl = CCl_2$ (0,027 mole) R = 0,61

Dans tous nos essais nous avons calculé un rapport R qui permet de suivre la variation de proportions des réactifs.

Celui-ci est égal à :

$$R = \frac{\text{nombre de moles NO}}{\text{nombre de moles } CHCl = CCl_2}$$

Durée de la réaction : 1 mois

Le liquide verdit après une journée de réaction, les gaz deviennent jaune roux puis incolores après 10 jours de contact. Le liquide reste vert pendant trois semaines puis bleuit.

A titre d'exemple voici une analyse de gaz :

Pression atmosphérique : 733 mm Température : 19° au moment de l'analyse

Volume du tube : 417 cm^3

Volume des gaz : 417 + 37,6=454,6 cm^3

sous 733 - 433 = 300 mm

Volume des gaz (0°,760 mm)= $\frac{454,6 \times 300 \times 273}{760 \times 292} = 167,7\ cm^3$

Nombre de moles de gaz : $\frac{0,1677}{22,4} = 0,0748$ mole ou $74,8 \cdot 10^{-3}$ mole

Prélèvement analysé : 23,2 cm^3 sous 733 mm à 19°

Gaz absorbés par l'eau	:	0,2 cm^3
Gaz absorbés par NaOH 40%	:	4,2 cm^3
Gaz absorbés par $FeSO_4$	:	0 cm^3
Gaz absorbés par Cu_2Cl_2	:	3,2 cm^3
Gaz absorbés par l'alcool	:	0 cm^3
Résidu gazeux	:	15,6 cm^3

Composition centésimale des gaz

CO_2 : $\frac{4,4}{23,2} = 19\%$

CO : $\frac{3,2}{23,2} = 13,8\ \%$

N_2 : $\frac{15,6}{23,2} = 67,2\ \%$

Composition finale des gaz : $V_{(0°,760)} = 167,7\ cm^3$

CO_2 : $\frac{19 \times 167,7}{100} = 31,9\ cm^3$

CO : $\frac{13,8 \times 167,7}{100} = 23,1\ cm^3$

N_2 : $\frac{67,2 \times 167,7}{100} = 112,7\ cm^3$

Bilan de l'azote

Dans les gaz se trouve 112,7 cm^3 d'azote qui proviennent de 225,4 cm^3 de NO.

Tout le monoxyde d'azote qui a été introduit est entré en réaction. D'ou NO devenu N_2 :

$$\frac{225,4 \times 100}{371} = 60,7\ \%\ N \text{ engagé sous forme de NO}$$

NO devenu N organique

39,3 % N engagé sous forme de NO

Bilan de l'oxygène

Dans les gaz nous avons 31,9 cm^3 de CO_2 dont les atomes d'oxygène proviennent de 63,8 cm^3 de NO et 23,1 cm^3 de CO dont les atomes d'oxygène proviennent de 23,1 cm^3 de NO.

Les atomes d'oxygène provenant de 86,9 cm^3 de NO se retrouvent dans les gaz. Le reste est fixé sur la matière organique.

On en déduit :

% O dans les gaz : $\frac{86,9 \times 100}{371} = 23,4\ \%$ O engagé sous forme de NO

% O en O organique : $\frac{284,1 \times 100}{371} = 76,6\ \%$ O engagé sous forme de NO

Les résultats des analyses des gaz sont consignés dans le Tableau I.

NO en cm^3 (0°,76 0)	$CHCl=CCl_2$ en g	R	Composition des gaz				Bilan final de l'azote			Bilan final de l'oxygène		Durée de l'essai
			% NO	% CO_2	% CO	% N_2	% N en NO	% N en N_2	% N en N orga	% O dans gaz	% O en O orga	
210	5	0,24	10	17,6	0	72,4	4,9	71	24,1	22,2	77,8	20 jours
1723	40	0,25	0	14,7	14,2	62,1*	0	56,5	43,5	25,6	74,4	1 mois
2276	30,49	0,44	20	17,7	0	62,3	10,6	66,4	22,9	30	70	21 jours
224	2,53	0,52	12	14,7	7,3	66,0	5,6	61,25	31,15	22,6	77,4	2 mois
308	3,31	0,54	11,7	15,6	6,5	66,2	5,4	61,4	33,2	22,9	77,1	2 mois
1988	23,8	0,49	0	20,4	7	62,4*	0	63,8	36,2	38,6	61,4	2 mois
371	3,6	0,61	0	19,0	13,8	67,2	0	61,2	38,8	29,7	70,3	1 mois
2235	17,2	0,76	12,3	19,1	0	64,6*	6,0	62,8	29,2	25,4	74,6	22 jours
2236	10,97	1,20	0	21,6	0	71,2*	0	58,6	41,4	17,7	82,3	45 jours

* Divers gaz (HCl)

TABLEAU I

ETUDES DES PRODUITS SOLIDES ET LIQUIDES DE LA RÉACTION

Nous avons operé dans des ballons de 2 litres. Le trichloréthylène est introduit en ampoule scellée et le monoxyde d'azote selon la technique décrite précédemment.

1er essai

2236 cm^3 NO (0,0998 mole)

R = 1,20

10,97 g $CHCl = CCl_2$ (0,083 mole)

Durée de l'essai : 45 jours.

Le liquide verdit et des vapeurs rousses se forment dans les gaz après huit jours de réaction. Ces vapeurs rousses disparaissent après 35 jours de réaction. Le liquide est devenu vert foncé puis en deux jours il se colore en bleu.

Analyse des gaz :

$V_{(0°,760)}$ = 906 cm^3

HCl	: 6,2 % (56 cm^3)	
CO_2	: 21,6 % (195,7 cm^3)	
N_2	: 71,2 % (654,3 cm^3)	⟶ 58,6 % N engagé
N en N organique		⟶ 41,4 % N engagé
O en O organique		⟶ 82,3 % O engagé

Nous obtenons 12,5 g d'un liquide bleu légèrement visqueux. Le liquide est distillé dans un ballon de Claisen de 50 cm^3 muni d'un petit réfrigérant qui est relié à un cochonnet muni de deux récepteurs refroidis par un mélange de glace et de sel.

Le vide se fait par l'intermédiaire d'un piège refroidi par un mélange de glace et de sel.

L'oxygène de l'air se trouvant dans l'appareil est chassé par un courant d'azote et nous faisons arriver un courant d'azote sur le tube capillaire de façon qu'il n'y ait pas d'entrée d'oxygène dans le ballon à distiller.

Par distillation nous isolons les fraction suivantes :

1ère fraction	: Eb_9 = 42-43°	C'est un liquide bleu très intense; on en obtient peu.
2ème fraction	: Eb_{12}= 44-45°	liquide bleu-vert.
3èmé fraction	: Eb_{12}= 60-122°	Liquide vert.
4ème fraction	: Eb_{12}= 122°	liquide teinté légèrement en jaune paille.

Les composés correspondants aux fractions 3 et 4 constituent la majeure partie de la réaction.

Etude de la quatrième fraction :

Analyse de ce produit :

Dosage N (HI + Kjeldahl) selon FRIEDRICH (60)

subst.: 0,1626 g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$: 5,99 cm^3 soit 5,15 %

Dosage Cl (Na_2O_2, potentiomètre)

subst.: 0,0523g $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$: 23 cm^3 soit 62,44 %

Calculé pour $C_4H_2Cl_5NO_2$: N : 5,12 % ; Cl :64,69 %

Masse moléculaire dans le benzène.

subst. : 0,2282 g C_6H_6 : 10,1178 g $\Delta\theta$ = 0°44

M trouvée : 256 calculée : 273

Réfraction moléculaire :

$n_D^{21} = 1,519$ $d = 1,650$

RM trouvée = 50,2 calculée : 50,12

Ce liquide est bien le produit décrit par CALVEZ (20). Il admet comme formule développée : $CHClNO_2 - CCl_2 - CH = CCl_2$.

2ème essai :

Au cours de cet essai nous essayons de déterminer les caractéristiques du produit bleu. Pour cela nous introduisons un défaut de monoxyde d'azote par rapport au trichloréthylène.

2235 cm^3 NO (0,0997 mole) R = 0,76

17,19g $CHCl = CCl_2$ (0,1307 mole)

Durée de l'essai 22 jours

Les vapeurs rousses apparues au 2e jour disparaissent très rapidement (12 jours) puis après 10 jours supplémentaires d'exposition au soleil le liquide devient bleu.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)} = 1085\ cm^3$

HCl : 2,3 % (24,8 cm^3)

CO_2 : 19,1 % (208 cm^3)

NO : 12,3 % (133,7 cm^3) ⟶ 6 % N engagé

N_2O : 1,7 % (18,6 cm^3) (Présence incertaine de ce gaz)

N_2 : 64,6 % (703 cm^3) ⟶ 62,8 % N engagé

N en N organique ⟶ 29,6 % N " "

O en O organique ⟶ 70,3 % O " "

Nous avons introduit le trichloréthylène en excès et il reste du monoxyde d'azote. La réaction est donc incomplète et nous devions recueillir une quantité appréciable de produit bleu.

Poids de produit brut : 19g

On distille le produit brut sous pression réduite en employant l'appareillage décrit précédemment.

Dans le piège refroidi par le mélange de glace et de sel nous recueillons du trichloréthylène qui n'a pas réagi .Il est légèrement coloré en bleu (Dosage d'azote : 0,74 %).

Nous isolons les fractions suivantes:

1)Eb = 38-40° C'est un liquide bleu intense,fortement lacrymogène.

Nous l'obtenons en quantité importante.

Analyse de ce liquide bleu.

Dosage N (HI + Kjeldahl)

subst.:0,1218 g · H_2SO_4 $\frac{N}{10}$: 4,95 cm^3 soit 5,68 %

Il semble que nous soyons en présence du tétrachloro-1-1-1-2 nitroso-2 éthane CHClNO - CCl_3 mélangé à du trichloréthylène.Parmi les composés possibles, on peut penser à un composé nitrosé à quatre atomes de carbone ayant pour formule brute $C_4H_2Cl_5NO$.

Les pourcentages d'azote pour ces deux composés sont:

calc. pour $C_2H\ Cl_4NO$ 7,10 %

calc. pour $C_4H_2\ Cl_5NO$ 5,43 %

Masse moléculaire dans le benzène

subst.: 0,1054g C_6H_6 : 6,1728 = 0°46

M trouvée = 183

calculée pour C_2HCl_4NO : 197

calculée pour $CHCl = CCl_2$: 131,5

Réfraction moléculaire :

n_D 22 = 1,4831 d = 1,530

RM = 34,52 calculée pour C_2HCl_4NO = 35,71

Nous devons donc éliminer la possibilité de la présence du composé nitrosé à quatre atomes de carbone et ne considérer que la formation du tétrachloro-1-1-1-2 nitroso-2 éthane $CHClNO - CCl_3$.

2) $Eb_9 = 123°$

C'est le composé que nous avons étudié dans l'essai précédent. Nous avons vu qu'il s'agissait du composé de formule brute $C_4H_2Cl_5NO_2$ décrit par CALVEZ.

Entre les deux paliers nous n'avons recueilli que quelques gouttes de liquide jaune paille.

Dans la partie théorique nous avons mentionné que nous obtenons de l'acide dichloracétique dans les produits de la réaction. Dans un prochain essai nous déterminerons les conditions de sa formation. Nous voyons qu'il n'y a pas de place ici pour l'acide dichloracétique puisque ce composé sous 10 mm bout à 86°.

3ème essai

Cet essai ressemble au précédent. Nous introduisons un excès de trichloréthylène.

Nous introduisons le monoxyde d'azote en deux fois ce qui fait que l'essai sera divisé en deux stades pour étudier l'évolution des gaz de la réaction.

2276 + 1262 = 3538 cm^3 NO (0,158 mole)

30,49g $CHCl = CCl_2$ (0,231 mole) R = 0,68

Durée de l'essai :35 jours

1er stade de l'essai : Durée 21 jours

2276 cm^3 NO

L'évolution qualitative des gaz est la même que dans les essais précédents.

Après 21 jours de réaction, les gaz étant incolores depuis 8 jours le liquide vert devient bleu.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$: 1213 cm^3

CO_2 : 17,7 % (214,9 cm^3)

NO : 20 % (242,6 cm^3) ⟶ 10,65 % N engagé

N_2 : 62,3 % (755,6 cm^3) ⟶ 66,4 % N " "

N en N organique ⟶ 22,95 % N " "

O en O organique ⟶ 70,05 % O " "

2 ème stade de l'essai : Durée 14 jours

On vide le ballon d'une partie des gaz seulement pour ne pas trop perdre de matière volatile et on rajoute 1262 cm^3 de monoxyde d'azote.

Les gaz ont alors la composition suivante:

CO_2 : 186, cm^3

NO : 210 cm^3 restant + 1262 cm^3 introduits

N_2 : 655 cm^3

Dès que l'on introduit du NO dans le ballon, le liquide redevient vert. Après deux jours nous observons la formation de vapeurs rousses qui disparaissent au bout de 6 jours. Ce n'est qu'après un délai supplémentaire de 6 jours que le liquide bleuit.

Analyse des gaz :

$V_{(0°,760)}$: 1618 cm^3

CO_2 : 21,9 % (353,8 cm^3)

NO : 8,4 % (136,4 cm^3) ⟶ 9,3 % N de NO engagé (2e stade)

N_2 : 69,7 % (1127,4 cm^3) ⟶ 64,2% N de NO " "

N en N organique ⟶ 26,5% N de NO " "

O en O organique ⟶ 67,9% O de NO " "

Le bilan des gaz a été établi globalement pour les deux parties de l'essai.

% N en NO : 4,7 %
% N en N_2 : 69,4%
% N en N organique : 25,8 %
% O en O organique : 73,1 %

Les 30g de produits brut sont constitués par un liquide bleu intense que l'on distille sous pression réduite en employant la technique opératoire décrite précédemment.

Pour s'assurer que le piège refroidi par un mélange de glace et de sel est bien efficace, on y adjoint un 2e piège refroidi par un mélange de neige carbonique et d'acétone.

Nous isolons :

1) Dans les deux pièges mais principalement dans celui refroidi par un mélange de glace et de sel, un liquide très faiblement coloré en bleu. L'étude que l'on fera ultérieurement nous montrera que cette fraction est constitué en majorité par du trichloréthylène.

2) Eb_{10} : 30-40° C'est un liquide bleu intense.
(1e fraction) Nous l'obtenons en quantité importante

3) EB_{10} = 48-19° Liquide jaune c'est du pentachloréthane.
(2e fraction)

4) Eb_{10} = 70-90° liquide jaune vert.
(3e fraction)

5) Eb_{10} = 131 - 131°5 C'est un liquide jaune qui se solidifie pour donner un solide pâteux . F : 40-43°

CALVEZ cite 43-44° pour $C_4H_2Cl_5NO_2$.

Cet essai avait surtout pour but d'étudier le liquide bleu qui distille à 30-40° sous 10 mm.

Etude de la 1ère fraction

C'est un liquide bleu fortement lacrymogène.

Dosage d'azote (HI + Kjeldahl)

subst.: 0,1218g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$: 4,43 cm^3 soit 5,54 %

Masse moléculaire dans le benzène.

subst.: 0,1096g C_6H_6 :9,9968g $\Delta\theta$ = 0° 30

M trouvée = 185

Réfraction moléculaire.

n_D^{21} = 1,471 d = 1,6260

RM trouvée = 31,80

Nous avons pour C_2HCl_4NO N=7,10 %; M = 197 ; RM = 35,71

Nous pensons être en présence d'un mélange de trichloréthylène et de tétrachloro-1-1-1-2 nitroso-2 éthane. Le dosage d'azote et la masse moléculaire apparente nous indique que le mélange est à 77 % de $CHClNO - CCl_3$.

4 ème essai:

Dans cet essai nous recherchons un double but:d'une part obtenir des quantités appréciables de substance,d'autre part faire réagir le maximum de NO en remplissant le ballon de ce gaz à plusieurs reprises.

$CHCl = CCl_2$: 53,453g soit 0,406 mole

NO introduit : 16.262 cm^3 soit 0,726 mole

NO ayant réagi : 13.910 cm^3 soit 0,619 mole

Globalement la réaction a lieu entre 2 moles de trichloréthylène et trois moles de monoxyde d'azote.

Durée de l'essai 5 mois.

Nous avons introduit le monoxyde d'azote en huit fois. L'essai est divisé en huit stades et nous donnerons la composition des gaz au début et à la fin de chaque stade de l'essai.

Le ballon utilisé a été très légèrement modifié. On ferme le tube semi-capillaire du ballon par un robinet que l'on préserve du soleil en l'entourant d'un papier noir. De cette manière on pourra plus commodément faire des prélèvements gazeux et rajouter du monoxyde d'azote.

Au cours de chacun des stades le liquide verdit rapidement et des vapeurs rousses apparaissent après deux jours de réaction. Puis,le liquide restant vert,les gaz deviennent incolores. Après un délai supplémentaire de quelques jours le liquide devient bleu. C'est à ce moment là qu'on procède à l'analyse des gaz.

1er stade de l'essai : Durée 10 jours

2374 cm^3 NO

Le liquide est bleu;les gaz sont incolores.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)} = 1258\ cm^3$

CO_2 : 12,2 % (153,5 cm^3)

NO : 11,6 % (146 cm^3) ⟶ 6,1 % N engagé

CO : 6,7 % (84,3 cm^3)

N_2 : 69,5 % (874 cm^3) ⟶ 73,6 % N "

N en N organique ⟶ 20,3 % N "

O en O organique ⟶ 77,3 % O "

2ème stade de l'essai ; Durée 6 jours

On enlève du gaz puis on ajoute 1577 cm^3 de NO

La composition gazeuse au début du 2ème stade est alors la suivante:

CO_2 : 136 cm^3

NO : 130 cm^3 restant + 1577 cm^3 introduits
CO : 75 cm^3
N_2 : 777 cm^3

Lorsque l'on remet du NO dans le ballon le liquide se colore en vert et il apparait des vapeurs rousses.

Au bout de six jours le liquide bleuit.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$ = 1815 cm^3

CO_2 : 15,7 % (285 cm^3)

NO : 10,3 % (187 cm^3) ⟶ 10,9 % N de NO engagé (2e stade)
CO : 7,6 % (138 cm^3)
N_2 : 66,4 % (1205 cm^3) ⟶ 50,1 % N " "

N en N organique ⟶ 39,0 % N " "
O en O organique ⟶ 63,5 % O " "

3 ème stade de l'essai : Durée 10 jours

On enlève du gaz puis on ajoute 2115 cm^3 de NO.

La composition gazeuse au début du 3 ' stade est alors la suivante :

CO_2 : 128,7 cm^3

NO : 84,5 cm^3 restant + 2115 cm^3 introduits
CO : 62,3 cm^3
N_2 : 544,5 cm^3

Le ballon est replacé à la lumière solaire.

Le liquide se colore en vert en quelques minutes. Au bout de deux jours un gaz jaune roux apparait. Dans le but de savoir si ce gaz est chloré on prélève 67,6 cm^3 de gaz. L'action de la soude à 40% refroidie à 0° permet de dissoudre 7,4 cm^3 de ce gaz. La solution sodique obtenue contient pas de chlorure. Le gaz roux est donc du dioxyde d'azote.

Après dix jours les gaz sont incolores et le liquide est bleu.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$ = 1718 cm^3

CO_2 : 18,8 % (323 cm^3)

NO : 10,8 % (185 cm^3) ⟶ 8,4 % N de NO engagé (3è stade)

CO : 4,4 % (75,6 cm^3)

N_2 : 66 % (1134 cm^3) ⟶ 53,6 % N de NO " "

N en N organique ⟶ 38,0 % N de NO " "

O en O organique ⟶ 70,5 % O de NO " "

Pour établir le bilan des gaz de ce 3ème stade de l'essai nous n'avons pas tenu compte des 67,6 cm^3 de gaz que l'on a prélevé en cours d'opération. Les éléments azote et oxygène se trouvant dans cette prise de gaz sont comptés, dans le bilan, en azote et oxygène organique. L'erreur introduite est d'environ 3 %.

4ème stade de l'essai : Durée 8 jours.

On enlève du gaz puis on ajoute 2300 cm^3 de NO.
La composition des gaz au début du 4ème stade est alors la suivante :

CO_2 : 92 cm^3

NO : 53 restant + 2300 cm^3 introduits

CO : 21,6 cm^3

N_2 : 323 cm^3

Le ballon est replacé à la lumière solaire. L'évolution qualitative du liquide et des gaz est la même que lors des stades précédents.

Huit jours après les gaz sont incolores;le liquide est bleu.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$ = 1643 cm^3

$COCl_2$: 4,2 % (69 cm^3)

CO_2 : 20,1 % (330 cm^3)

NO : 8,85 % (145 cm^3) ⟶ 6,2% de N de NO engagé(4è stade)

CO : 5,75 % (94 cm^3)

N_2 : 61,1 % (1004 cm^3) ⟶ 57,9% de N " " "

N en N organique ⟶ 35,9% de N " " "

O en O organique ⟶ 66,6% de O " " "

5ème stade de l'essai : Durée 39 jours

$COCL_2$: 45 cm^3

CO_2 : 217 cm^3

CO : 62 cm^3

NO : 96 cm^3 restant + 1755 cm^3 introduits

N_2 : 660 cm^3

Le liquide verdit dès que l'on a introduit du monoxyde d'azote. Le liquide bleuit après 7 jours d'exposition à la lumière solaire. Le ballon est alors placé dans le laboratoire pendant 12 jours. Le liquide prend une coloration verte. A la suite d'une nouvelle exposition au soleil, le liquide se colore en bleu. Après 20 jours supplémentaires la coloration bleue s'est atténuée et est devenue bleu clair.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$= 1933 cm^3

CO_2 : 18,0 % (348 cm^3)

$COCl_2$: 1,9 % (37 cm^3)

NO : 6,2 % (120 cm^3) ⟶ 6,5 % de N de NO engagé (5^e stade)

CO : 9 % (174 cm^3)

N_2 : 64,9% (1254 cm^3) ⟶ 64,2% de N de NO engagé (5è stade)

N en N organique ⟶ 29,0% de N de NO " "

O en O organique ⟶ 73,3% de O de NO " "

6 ème stade de l'essai : Durée 14 jours

On enlève la majeure partie des gaz et on ajoute 2244 cm^3 de monoxyde d'azote.

La composition des gaz au début du 6ème stade est alors la suivante :

CO_2 : 115 cm^3

$COCl_2$: 12 cm^3

NO : 40 cm^3 restant + 2244 cm^3 introduits

CO : 58 cm^3

N_2 : 415 cm^3

Au bout de cinq jours le liquide est vert clair, les gaz sont légèrement colorés en roux. Après 8 jours supplémentaires d'exposition à la lumière solaire le liquide devient bleu clair et les gaz sont incolores.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$ = 1860 cm^3

CO_2 : 16,2 % (301 cm^3)

$COCl_2$: 1,3 % (24,2 cm^3)

NO : 19,8% (368 cm^3) ⟶ 16,1% de N de NO engagé (6è stade)

CO : 1 % (18,6 cm^3)

N_2 : 61,7% (1147 cm^3) ⟶ 64,0% de " " "

N en N organique ⟶ 19,9% de " " "

O en O organique ⟶ 67,1 % de O " "

7ème stade de l'essai : Durée 26 jours

On enlève la majeure partie des gaz et on rajoute 2162 cm^3 de NO. La composition gazeuse au début du 7è stade est alors la suivante:

CO_2 : 104 cm^3

$COCl_2$: 8,3 cm^3

NO : 127 cm^3 restant + 2162 cm^3 introduits

CO : 6,4 cm^3

N_2 : 395 cm^3

Le liquide devient vert et les gaz se colorent en jaune roux. L'aspect du liquide et des gaz reste inchangé pendant 11 jours.

Puis après 14 jours supplémentaires d'exposition à la lumière solaire le liquide devient jaune verdâtre et les gaz deviennent incolores.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$= 2156 cm^3

CO_2 : 16,2 % (349 cm^3)

$COCl_2$: 1,2% (26 cm^3)

NO : 25,9% (558 cm^3) ⟶ 24,4% N de NO engagé (7è stade)

N_2 : 52,9% (1140 cm^3) ⟶ 65,1% N de NO " "

N en N organique ⟶ 10,5% N de NO " "

O en O organique ⟶ 53,4% O de NO " "

8ème stade de l'essai: Durée 1 mois

On enlève la majeure partie des gaz et on rajoute 1763 cm^3 de NO. La composition gazeuse au début de 8ème stade est alors la suivante :

CO_2 : 146 cm^3

$COCl_2$: 11 cm^3

NO : 234 cm^3 restant + 1763 cm^3 introduits

CO : 34 cm^3

N_2 : 478 cm^3

Le liquide se colore en jaune et les gaz en jaune roux. On ouvre le ballon au bout d'un mois.

Les gaz sont colorés en jaune. Des dosages d'azote et de chlorure sur la solution alcaline ayant réagi sur une partie des gaz nous font penser que l'on se trouve en présence de chlorure de nitrosyle.

$V_{(0°,760)}$ = 2562 cm^3

CO_2 : 11 % (276 cm^3)

NOCl : 4,6% (115 cm^3) ⟶ 5,8% N de NO engagé (8è stade)

NO : 54,3% (1364 cm^3) ⟶ 68,3% N de NO " "

CO : 2,8% (70,3 cm^3)

N_2 : 27,3% (686 cm^3) ⟶ 20,3% N de NO " "

N en N organique ⟶ 5,6% N de NO " "

O en O organique ⟶ 11,1% O de NO " "

Bilan global des gaz

% N en NO	:	14,5 % N engagé sous forme de NO
% N en NOCl	:	0,7 % N " " "
% N en N_2	:	63,9 % N " " "
% N en N organique	:	20,9 % N " " "
% O en O organique	:	61,9 % O " " "

A la fin de la réaction le liquide est jaune. Nous n'avons plus de composés nitrosés bleus.

Poids brut de substance : 54g

Par distillation sous pression réduite nous obtenons :

1) 16,4g Eb_{10} = 48-50° liquide jaune très clair, c'est du pentachloréthane.

2) 3,7g Eb_{10} = 52-56° liquide incolore.

3) 10,5g Eb_{10} = 58-70° liquide légèrement jaune.

4) 8,8g Eb_{10} = 84-111° liquide incolore.

5) 12g Eb_{10} = 126-132° liquide très légèrement jaune.

Ces différentes fractions sont rectifiées sur une petite colonne Vigreux.

- La fraction 3) est rectifiée : on détermine

a) Eb_{10} = 49-50° 6g que l'on joint à la fraction 2)

b) Eb_{10} = 58-65 2g N : 3,98 %

c) Eb_{8} = 80-81° 1g que l'on joint à la fraction 4)

- Les fraction 1) et 2) auxquelles est joint la tête de fraction 3) sont redistillées. On détermine trois paliers :

a) Eb_{10} = 48-50° 6g de liquide jaune très pâle. Sous la pression atmosphérique ce liquide distille à 162°-164° en dégageant des vapeurs rousses.

Dosage d'azote : (HI + Kjeldahl)

subst.: 0,1067g ; $H_2SO_4 \frac{N}{10}$: 2,06 cm^3 soit 2,70 %

Dosage de chlore : (Na_2O_2 ; potentiomètre)

subst.: 0,1007 g $AgNO_3 \frac{N}{25}$: 53 cm^3 soit 74,73 %

C'est du pentachloréthane souillé par un composé nitré.

b) Eb_{10} = 50-52° liquide jaune pâle.

Dosage d'azote : (HI + Kjeldahl)

subst.: 0,101g $H_2SO_4 \frac{N}{10}$: 2,93 cm^3 soit 4,03 %

Dosage de chlore (Na_2O_2, potentiomètre)

subst.: 0,0473g $AgNO_3 \frac{N}{25}$: 23,6 cm^3 soit 70,84 %

c) Eb_{10} = 55-56° (Bon palier à 56°)
5g de liquide jaune pâle.

Dosage d'azote (HI + Kjeldahl)

subst.:0,1184g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$: 5,27 cm^3 soit 6,23 %

* Microanalyse : 6,41 %

Calculée pour $C_2HCl_4NO_2$: 6,54 %

C'est le tétrachloro-1-1-1-2 nitro-2 éthane décrit par HASZELDINE, YAKOUBOVITCH et CALVEZ.

litt.: $Eb_8 = 63°$; $Eb_8 = 58°-62°$

- La fraction 4) est rectifiée : on détermine

a) $Eb_{11} = 78°-83°$ 2g

Dosage d'azote (HI + Kjeldahl)

subst.: 0,1007g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$: 2,54 cm^3 soit 3,53 %

Dosage de chlore: (Na_2O_2 , potentiomètre)

subst.: 0,0932g $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$: 27,8 cm^3 soit 42,35 %

b) $Eb_{11} = 85°-87°$ 4,3g liquide incolore

Dosage d'azote: (HI + Kjeldahl)

subst.: 0,0786g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$: 0,40 cm^3 soit 0,71 %

Dosage de chlore: (Na_2O_2, potentiomètre)

subst.: 0,0695g $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$: 26,5 cm^3 soit 54,14 %

Calculée pour $CHCl_2-COOH$: 55,03 %

Dosage de l'acidité de cette fraction :

subst.: 169,3 mg NaOH $\frac{N}{10}$: 12,42 cm^3

1 cm^3 $CHCl_2-COOH$ $\frac{N}{10}$ = 12,9 mg

Poids: $CHCl_2-COOH = 12,9 \times 12,42 = 160,2$ mg

Cette fraction est constituée essentiellement par de l'acide dichloracétique.

c) $Eb_{11} = 88°-95°$

Dosage d'azote : (HI + Kjeldahl)

subst.: 0,086g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$: 0,69 cm^3 soit 1,12 %

Dosage de chlore : (Na_2O_2 , potentiomètre)

subst.: 0,0486g $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$: 16 cm^3 soit 46,7 %

d) Eb_{11} = 117-126° 2,3g

Dosage d'azote : (HI = Kjeldahl)

subst.: 0,1075g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$: 3,71 cm^3 soit 4,83 %

- La fraction 5) nous donne :

Eb_{10} = 133-134° 9,2 g de liquide incolore qui cristallise en un solide blanc pâteux (F : 42-43°)
CALVEZ cite 43-44° pour $C_4H_2Cl_5NO_2$ et donne le point d'ébullition Eb_{10} = 132-133°.

Dosage d'azote:

* Microanalyse : 5,08 % Calculé : 5,11%

Par comparaison avec les essais faits avec un défaut de monoxyde d'azote (présence de composés nitrosés bleus),cet essai fait avec un excès de monoxyde d'azote (disparition de la coloration bleue) a permis d'isoler deux dérivés à la fois nitrés et chlorés : le tétrachloro-1-1-1-2 nitro-2 éthane $CHClNO_2-CCl_3$ et le pentachloro-1-1-3-3-4 nitro-4 butène -1 $CHClNO_2-CCl_2-CH=CCl_2$, du pentachloréthane impur et de l'acide dichloracétique.

* Nous remercions Monsieur le Professeur J. COLONGE, Directeur de l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon, qui a bien voulu faire exécuter certaines microanalysesdans son laboratoire du C.N.R.S..

ÉTUDE DU LIQUIDE

BLEU

Dans le but d'étudier le liquide bleu produit de la réaction du monoxyde d'azote sur le trichloréthylène nous avons procédé aux deux séries d'essais suivant :

1°) Nous plaçons deux tubes contenant du monoxyde d'azote et du trichloréthylène à la lumière solaire. Une fois le liquide bleu obtenu, nous analysons les gaz, refroissons le liquide bleu à l'aide d'un mélange de neige carbonique et d'acétone et faisons le vide dans les deux tubes. L'un des tubes est scellé. Nous introduisons du monoxyde d'azote dans le 2ème tube qui est scellé à son tour et replacé à la lumière solaire à coté du premier.

1 er tube:

224 cm^3 NO (0,01 mole)

R = 0,52

2,53 g CHCl = CCl_2 (0,019 mole)

1ér stade de l'essai : Durée 2 mois

Dès que l'on obtient le liquide bleu on ouvre le tube.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$= 104 cm^3

CO_2	: 14,7 %	(15,3 cm^3)	
NO	: 12%	(12,5 cm^3)	⟶ 5,6% N engagé
CO	: 7,3 %	(7,6 cm^3)	
N_2	: 66,0%	(68,6 cm^3)	⟶ 61,25% N "
N en N organique			⟶ 33,15% N "
O en O organique			⟶ 77,4% O "

Le liquide bleu est refroidi à -50°. Nous faisons le vide dans le tube qui est ensuite replacé à la lumière solaire.

C'est le 2ème stade de l'essai.

Après un mois d'exposition les gaz et le liquide sont incolores.

Analyse des gaz.

$V_{(0°,760)} = 29,5\ cm^3$

Gaz absorbé par NAOH : 75 %

Résidu : 25 %

Le dosage de chlorure sur la solution sodique ayant absorbé 75 % des gaz nous indique que c'est un gaz monochloré (probablement HCl ou vapeurs de $CHCl_2$-COCl) qui a été absorbé par la soude.

2ème tube :

620 cm^3 NO

3,311g $CHCl = CCl_2$ (0,0251 mole) R = 1,1

1er stade de l'essai : Durée 2 mois

308 cm^3 NO introduits

Nous ouvrons le tube dès l'apparition du liquide bleu.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)} = 143\ cm^3$

CO_2 = 15,6% (22,3cm^3)

NO = 11,7% (16,7cm^3) ⟶ 5,4 % N engagé

CO = 6,5 % (9,3cm^3)

N_2 = 66,2% (94,7cm^3) ⟶ 61,4% N "

N en N organique ⟶ 33,2% N "

O en O organique ⟶ 77,1% O "

Après avoir refroidi à - 50°, nous faisons le vide dans le tube puis introduisons 312 cm^3 de monoxyde d'azote. Le tube est scellé puis replacé à la lumière solaire. C'est le 2ème stade de l'essai.

Après un mois de réaction le liquide est bleu et les gaz sont incolores.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)} = 147\ cm^3$

CO_2 : 12,2 % ($17,9 cm^3$)

NO : 13,0 % ($19 cm^3$) ⟶ 6,1 % N engagé

CO : 1,5 % ($1,24 cm^3$)

N_2 : 72,5 % ($107 cm^3$) ⟶ 68,6% N "

N en N organique ⟶ 25,3% N "

O en O organique ⟶ 81,7% O "

Nous remarquons que la formation de monoxyde de carbone a lieu surtout dans le 1er stade de l'essai.

Les réaction d'oxydation de la matière organique sont un peu plus importante dans le 2ème stade de l'essai.

2°) Lors de la réaction entre le monoxyde d'azote et le trichloréthylène nous séparons par distillation un liquide bleu qui sous 10 mm bout à 40°-45°. Ce liquide est placé dans deux tubes. Dans l'un de ces tubes nous faisons le vide tandis que nous introduisons du monoxyde d'azote dans le 2ème tube. Les deux tubes sont scellés et placés à la lumière solaire.

1er tube.

3,35g de mélange ($CHCl = CCl_2 + CCl_3 - CHClNO$) titrant 5,5% N soit 0,184g d'azote (0,0132 atome-gramme)sont introduits en ampoule dans un tube que l'on scelle sous vide.

Durée de l'essai : 9 mois

Les gaz restent incolores. Après trois mois de réaction le liquide est vert pâle. Quelques cristaux de solide blanc se sont sublimés.

A la fin de la réaction il reste un solide blanc.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$	: 201 cm^3	(0,009 mole)
HCl	: 8,8 %	(17,7cm^3)
CO_2	: 29,6%	(59,5cm^3)
NO	: 27%	(54,3cm^3) (2,42. 10^{-3} mole)
CO	: 6,5%	(13,1cm^3)
N_2	: 28,1%	(56,5cm^3) (2,52.10^{-3}mole)

Bilan global de la matière azotée.

N en NO : 18,3 % N engagé

N en N_2 : 38,2 % N "

N resté en N organique 43,5 % N engagé

Plus de la moitié de l'élément azote introduit sous forme de composé nitrosé se retrouve dans les gaz sous forme de NO et de N_2.

Donc il y a un appauvrissement en azote de la matière organique.

2ème tube:

5,525g de mélange ($CHCl = CCl_2 + CCl_3-CHClNO$) titrant 5,5% N soit 0,304g d'azote ($21,7.10^{-3}$ atone gramme) sont introduits en ampoule dans un tube qui est rempli ensuite avec 383 cm^3 NO ($17,1.10^{-3}$ mole).

Très rapidement des vapeurs rousses apparaissent dans les gaz et le liquide se colore en vert.

Le liquide jaunit puis disparait pour donner un solide blanc. Nous observons un gaz jaune paille qui ressemble à du chlorure de nitrosyle.

A la fin de la réaction les gaz sont incolores.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)} = 635\ cm^3$

HCl	: 10,5 %	(66,8 cm^3)	
CO_2	: 32,5 %	(206 cm^3)	
NO	: 19,8 %	(126 cm^3)	⟶ 32,9% N de NO engagé
CO	: 4,9%	(31,2 cm^3)	
N_2	: 32,2%	(204,8 cm^3)	

Il y a passage de l'azote organique en azote minéral. Nous obtenons quelques cristaux de solide blanc qui fondent vers 160° et qui possèdent l'odeur camphrée de l'hexachloréthane.

ACTION DU MONOXYDE D'AZOTE SUR LE CHLORURE DE DICHLORACÉTYLE

283 cm^3 NO 0,0126 mole

R = 0,57

3,24g $CHCl_2$-COCl 0,022 mole

Durée de l'essai : 9 mois

Le liquide jaunit peu à peu au cours de la réaction. Les gaz restent incolres.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)} = 385\ cm^3$

HCl	: 53,8 %	(207 cm^3)	
CO_2	: 27,7 %	(106,6 cm^3)	
CO	: 7,2 %	(27,7 cm^3)	
N_2	: 11,5 %	(44,3 cm^3)	⟶ 31,3% N engagé

N en N organique ⟶ 68,7% N "

O en O organique ⟶ 14,9% O "

42 % de l'hydrogène introduit sous forme de $CHCl_2$-COCl se retrouve en HCl.

On distille le liquide sous la pression atmosphérique.

On obtient un liquide incolore légèrement trouble entre 94 et 97° .

Il reste un résidu jaune brun.

Dans la fraction Eb : 94-97° en identifie un chlorure d'acide du tétrachlorure de carbone et du chloroforme. (voir page 18)

ACTION DU MONOXYDE D'AZOTE SUR $CHClNO_2$ - CCl_3

312 cm^3 NO (0,0139 mole)

3,11 g $CHClNO_2$-CCl_3 (0,0146 mole)

R = 0,95

Après 10 jours de réaction le liquide verdit et il apparait un gaz roux. L'intensité des vapeurs rousses diminue peu à peu et le liquide jaunit après 7 mois de réaction. Après 9 mois de réaction il y a de légères vapeurs rousses dans les gaz et un solide se trouve dans le liquide jaune.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$ = 385,3 cm^3

HCl	: 7,25 %	(28 cm^3)
gaz chloré non identifié	: 2,4 %	(9 cm^3)
CO_2	: 10 %	(38,5 cm^3)
NO_2	: 5,7 %	(22 cm^3)
NO	: 46,7 %	(180 cm^3)
N_2	: 27,3 %	(107 cm^3)

Les gaz se sont enrichi en élément azote. La quantité de l'élément oxygène se trouvant dans les gaz n'a pas varié.

ACTION DU MONOXYDE D'AZOTE SUR LE CHLOROFORME

Cet essai a été réalisé dans le but de déterminer si le chloroforme pouvait être un intermédiaire dans la réaction du monoxyde d'azote sur le trichloréthylène.

409 cm^3 NO (0,018 mole)

R = 0,58

3,736g $CHCl_3$ (0,0312 mole)

Durée de l'essai : 5 mois

Le liquide devient vert et des vapeurs rousses apparaissent dans les gaz après 4 jous de réaction.

Puis le liquide jaunit et le gaz roux disparait lentement (en trois mois).

A la fin de la réaction le liquide est jaune et les gaz sont incolores et exempts de monoxyde d'azote.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$= 491 cm^3

HCl	:	55,1 % (270 cm^3)	
$COCl_2$	:	2,1% (10,3 cm^3)	
CO_2	:	21,8% (107 cm^3)	
CO	:	4,3% (21,1 cm^3)	
N_2	:	16,7% (82,0 cm^3)	——→ 40,1% N engagé

N en N organique ——→ 59,9% N "

O en O organique ——→ 39,9% O "

Nous avons déterminé que 38,6 % de l'élément hydrogène introduit sous forme de $CHCl_3$ se retrouve dans les gaz sous la forme de chlorure d'hydrogène.

La distillation de produit brut de la réaction permet de récupérer du chloroforme qui n'a pas réagi et d'obtenir quelques gouttes de liquide jaune qui donne un solide jaune clair non identifié.

ACTION DE L'OXYGÈNE SUR LE TRICHLORÉTHYLÈNE

Nous avons fait réagir l'oxygène sur le trichloréthylène à la température ordinaire en opèrant dans des tubes scellés qui sont exposés à la lumière solaire.

Nous avons également fait un essai en opèrant en présence de peroxyde de benzoyle.

1er essai

351 cm^3 O_2 (0,0156 mole)

2,85g $CHCl = CCl_2$ (0,0216 mole) R = 0,72

Durée de la réaction : 7 mois

Le liquide devient orangé tandis que les gaz restent incolores.

Le gaz de la réaction contient du phosgène. La présence de ce gaz complique l'analyse . Dans ce cas l'eau dissout le chlorure d'hydrogène et un peu de phosgène tandis que la soude caustique absorbe le dioxyde de carbone et le phosgène.

Analyse des gaz

soluble dans l'eau : 39,3 % ($HCl + COCl_2$)

soluble dans la soude: 42,4 % ($COCl_2 + CO_2$)

soluble dans Cu_2Cl_2 : 18,3 % CO

Le phosgène est dosé en utilisant une technique originale décrite par M.M PERRET et PERROT (59).

On place une ampoule contenant une solution acétonique d'iodure de sodium dans un tube de 145 cm^3 et on y envoie 100 cm^3 de gaz. L'ampoule est brisée.

Le phosgène réagit sur l'iodure de sodium en donnant du monoxyde de carbone avec libération d'iode.

$$COCl_2 + 2\ NaI \longrightarrow CO + I_2 + 2\ NaCl$$

Il n'y a pas de variation du volume gazeux. Le monoxyde de carbone formé correspond au phosgène qui était présent dans le gaz.

L'analyse de ce gaz donne les résultats suivants :

HCl : 24,1 %
CO_2 : 28,6 %
CO : 47 %

Le monoxyde de carbone provient du CO présent dans le gaz de la réaction et du CO obtenu à partir du phosgène par action de ce gaz sur l'iodure de sodium.

Teneur en phosgène : 47 -18 = 29 %

On vérifie cette valeur en dosant l'iode libéré par le thiosulfate.

Composition finale des gaz :

$V_{(0°,760)} = 400\ cm^3$

HCl : 24,1 % (96,4 cm^3)
CO_2 : 28,6 % (114,4 cm^3) ⟶ 32,6 % O_2 engagé
$COCl_2$: 29 % (116,0 cm^3) ⟶ 16,5 % O_2 "
CO : 18,3 % (73,2 cm^3) ⟶ 10,4 % O_2 "
O_2 : 0 %

O_2 en O organique ⟶ 40,5 % O_2 "

La distillation du produit brut de la réaction (1,5g) permet de séparer.

- Eb = 100°-105° 0,5g
- Eb = 105°-106° 0,7g C'est du chlorure de dichloracétyle
- Il reste un très léger résidu brun noir.

2ème essai

Nous opèrons en présence de 2% de peroxyde de benzoyle.

345 cm^3 O_2 (0,0154 mole)

2,533g $CHCl = CCl_2$ (0,019 mole) R = 0,81

0,054g de peroxyde de benzoyle ($0,233.10^{-3}$ mole)

Durée de l'essai: 9 mois et demi.

Le liquide prend un coloration orangé brun tandis que les gaz demeurent incolores.

Analyse des gaz:

$V_{(0°,760)}$ = 368 cm^3

HCl : 28 % (103 cm^3)

CO_2 : 27 % (99,4 cm^3)

$COCl_2$: 16 % (59 cm^3)

CO : 12,6 % (46,3 cm^3)

Analyse interrompue.

Les 2g de produit brut sont distillés. On obtient :

- Eb : 100°-105° 0,4g
- Eb : 105°-107° 0,6g

C'est du chlorure de dichloracétyle.

ACTION DU MONOXYDE D'AZOTE SUR LE DICHLORÉTHANE

Nous nous sommes limité à l'étude des gaz de la réaction et pour cela n'avons fait que deux essais.

1er essai :

388 cm^3 NO (0,0173 mole) R = 0,70

2,424g CH_2Cl-CH_2Cl (0,0245 mole)

Durée de l'essai: 2 mois 10 jours

Après trois jours d' exposition à la lumière solaire l'atmosphère gazeuse est rousse tandis que le liquide prend une coloration verte.

Un mois plus tard les vapeurs rousses ont disparu et le liquide devient jaune pâle.

Au bout de deux mois de réaction le liquide est devenu incolore.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$ = 247 cm^3

HCl : 5,2 % (12,8 cm^3)

CO_2 : 10,9 % (27 cm^3)

CO : 13,2% (32,7 cm^3)

N_2O : 1,7% (4,2 cm^3) (Présence incertaine de ce gaz)

N_2 : 69 % (171 cm^3) ⟶ 89% N engagé

N en N organique ⟶ 11% N "

O en O organique ⟶ 74,6% O "

Le liquide obtenu a une odeur très piquante. Par addition d'eau nous observons un léger brouillard et la solution obtenue donne un abondant précipité blanc avec le nitrate d'argent,

Poids brut : 1,5 g

2ème essai

L'évolution des gaz et des liquides est la même que celle décrite précédemment mais nous avons arrêté la réaction alors que le liquide était encore jaune paille.

2318 cm^3 NO (0,1034 mole)

R = 0,66

16,09g CH_2Cl-CH_2Cl (0,1694 mole)

Durée de l'essai: 4 mois et demi

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$ = 1570 cm^3

HCl : 10,8 % (169,6 cm^3)

gaz soluble dans l'eau non identifié : 3,5% (55 cm^3)

CO_2 : 11,8 % (186 cm^3)

CO : 7,4 % (116 cm^3)

N_2 : 66,5 % (1044 cm^3) ——→ 90,1 % N engagé

N en N organique ——→ 9,9 % N "

O en O organique ——→ 79 % N "

Poids brut obtenu : 14g

Pendant la distillation de ce liquide on a l'impression de ne recueillir que du dichloréthane.

L'analyse chromatographique nous montre qu'a coté du dichloréthane se trouve des traces de chloroforme, de chloropicrine et de dichloro-dinitro-méthane.

CHAPITRE TROISIÈME

ACTION DU MONOXYDE D'AZOTE SUR LE TÉTRACHLORÉTHYLÈNE

1°) A la température ordinaire et à l'obscurité.

Le mode opératoire est le même que celui suivi pour étudier l'action du trichloréthylène.

Nous introduisons environ 300 cm^3 de monoxyde d'azote et 3,48g de tétrachloréthylène.

Durée de l'essai : 15 mois

Les gaz restent incolores et le liquide se colore très légèrement en jaune.

Analyse des gaz

NO : 95,2 %

Résidu : 4,8 %

A l'obscurité le monoxyde d'azote ne réagit pas visiblement sur le tétrachloréthylène.

2°) Réaction en tube scellé à la lumière solaire et à la température ordinaire.

Nous avons opéré dans des tubes scellés pour étudier les gaz et dans des ballons de 2 litres pour obtenir des quantités plus importantes de produits.

ETUDE DES GAZ DE LA RÉACTION

1er essai :

307 cm^3 NO (0,0137 mole)

3,72 g C_2Cl_4 (0,0224 mole) R = 0,61

Durée de l'essai : 13 mois

L'essai se subdivise en deux stades.

1er stade de l'essai : Durée 4 mois

On introduit 307 cm^3 de monoxyde d'azote et on casse l'ampoule de tétrachloréthylène. Le liquide se colore en vert très clair après une journée de contact puis en bleu clair au bout d'un mois. On observe une teinte rousse des gaz. La coloration bleue du liquide semble plus stable que dans le cas du trichloréthylène. Elle devient de plus en plus intense. Après quatre mois d'exposition à la lumière solaire nous analysons les gaz.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)} = 238\ cm^3$

CO_2 : 10,5 % (25,1 cm^3)

NO : 65,8 % (157 cm^3) ⟶ 51 % N engagé

CO : 2,6 % (6,2 cm^3)

N_2 : 21,6 % (51,4 cm^3) ⟶ 33,5 % N "

N en N organique ⟶ 15,5 % N "

O en O organique ⟶ 30,6 % O "

Plus de la moitié du monoxyde d'azote introduit n'a pas réagi. On referme le tube et le replace à la lumière solaire.

2ème stade de l'essai : Durée 9 mois.

Lorsque l'on referme le tube la composition gazeuse est la suivante :

CO_2 : 21,5 cm^3

NO : 122 cm^3

CO : 5,4 cm^3

N_2 : 43 cm^3

Il se forme un solide blanc qui devient de plus en plus abondant. La quantité maximun de solide blanc est obtenue au bout de 8 mois lors du 2ème stade de l'essai.

Puis en 15 jours le solide blanc disparait et le liquide devient bleu clair.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)} = 119\ cm^3$

CO_2 : 33,5 % ($39,8\ cm^3$)

$COCl_2$: 2,2 % ($2,6\ cm^3$) reconnu surtout à l'odeur

NO : 2,7 % ($3,2\ cm^3$) ⟶ 2,6% N de NO engagé (2è stade)

CO : Traces

N_2 : 61,6 % ($73,3\ cm^3$) ⟶ 49,7% N de NO " "

N en N organique ⟶ 47,7% N de NO " "

O en O organique ⟶ 75,6% O de NO " "

Bilan global des gaz.

% N en NO ⟶ 12,3 % N engagé

% N en N_2 ⟶ 53,2 % " "

N en N organique ⟶ 34,5 % " "

O en O organique ⟶ 58,2 % O "

Etude du liquide obtenu: essai de distillation à la pression atmosphérique.

Si l'on chauffe le produit liquide de la réaction par un bain de paraffine porté à 140° rien ne distille mais des vapeurs rousses apparaissent dans le ballon à distiller. Il y a donc un début de décomposition du composé obtenu dans la réaction. Sous 8 mm nous obtenons 1g de liquide $Eb_8 = 133°$ qui cristallise en un solide blanc pâteux.

2ème essai

Nous opérons en présence de peroxyde de benzoyle pour essayer de déterminer si celui-ci a une influence sur la réaction.

204 cm^3 NO (0,0091 mole)

1,0917g C_2Cl_4 (0,00658 mole) R = 1,38

Peroxyde de benzoyle : 2 %

Durée de l'essai : 6 mois

Nous opèrons ici avec un excès de monoxyde d'azote.

Le liquide se colore en vert puis en bleu-vert. Nous n'obtenons pas la même coloration bleue que celle obtenue lors de l'essai précédent. On observe des traces de gaz roux. Ces vapeurs rousses disparaissent en fin de réaction.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$= 137,2 cm^3

CO_2 : 15,8 % (21,5 cm^3)

NO : 55,9 % (76,7 cm^3) ⟶ 37,6% N engagé

N_2 : 28,3 % (38 cm^3) ⟶ 38 % N "

N en N organique ⟶ 24,3% N "

O en O organique ⟶ 41,2% O "

Le produit liquide de la réaction (1g) est azoté. Il renferme 1,5% N. A première vue le peroxyde de benzoyle ne semble pas orienter autrement la réaction.

Les résultats des analyses des gaz sont consignés dans le tableau 2.

NO en cm^3 (0°,760)	C_2Cl_4 en g	R	Composition des gaz				Bilan final de l'azote			Bilan final de l'oxygène		Durée de l'essai
			% NO	% CO_2	% CO	% N_2	% N en NO	% N en N_2	% N en N orga	% O dans gaz	% O en O orga	
2971	62,88	0,34	67	7,7	0	23,8*	48,8	34,7	15,4	61,1	38,9	4 mois
2349	33,21	0,52	32,7	19,8	1,6% $COCl_2$	45,9	15,6	43,9	40,4	35,3	64,7	6 mois
307	3,72	0,61	65,8	10,5	2,6	21,1	5,5	50,5	44	33,7	66,3	4 mois
			2,7	33,5	2,2 $COCl_2$	61,6						9 mois
2355	31,35	0,55	3	34,5	0	62,4	1,2	50,2	48,6	29	71	11 mois
2267	25,35	0,66	21,4	26,7	2,1	49,7	11,5	53,5	35,0	41,4	58,6	9 mois
2173	14,08	1,14	21,2	25,4	3,7 $COCl_2$	49,7	10,1	47,3	42,5	36,1	63,9	5 mois
204	1,1	1,38	56	16	0	28	37,6	38	24,3	38,8	41,2	6 mois

* NO_2 : 1,5 %

TABLEAU II

ETUDE DES PRODUITS SOLIDES ET LIQUIDE DE LA RÉACTION

Nous avons opéré dans des ballons de 2 litres en introduisant le tétrachloréthylène en ampoule scellée et le monoxyde d'azote selon la technique décrite précédemment.

1er essai

Dans le but d'obtenir une quantité importante de produit nous introduisons une grosse quantité de tétrachloréthylène et du monoxyde d'azote en plusieurs fois jusqu'a ce que R soit voisin de 1.

4144 cm^3 NO (0,185 mole)

33,215g C_2Cl_4 (0,2 mole) R = 0,92

Durée de l'essai : 10 mois et demi

L'essai est divisé en 2 stades :

1er stade de l'essai: Durée 6 mois

NO introduit : 2349 cm^3

Après avoir été vert pendant deux mois, le liquide bleuit pour devenir de plus en plus foncé tandis que les gaz après s'être colorés en jaune roux sont devenus incolores au bout de 5 mois.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$ = 1124 cm^3

CO_2 : 19,8 % (222,5 cm^3)

$COCl_2$: 1,6 % (18 cm^3) ⟶ (identifié par son odeur et la présence de chlorure dans la solution de soude ayant servi à analyser les gaz)

NO : 32,7 % (367 cm^3) ⟶ 15,6% N engagé

N_2 : 45,9 % (516 cm^3) ⟶ 43,9% N "

N en N organique ——→ 40,4% N engagé

O en O organique ——→ 64,7% O "

2 ème stade de l'essai : Durée 4 mois et demi

On enlève la majeure partie des gaz et on ajoute du monoxyde d'azote . Au début de 2ème stade la composition gazeuse dans le ballon est la suivante :

CO_2 : 116 cm^3

$COCl_2$: 9,4 cm^3

NO ; 191 cm^3 restant + 1795 cm^3 introduits

N_2 : 268,5 cm^3

Après deux jours de réaction,des vapeurs rousses sont apparues.Le liquide reste bleu. Après trois mois et demi d'exposition les gaz sont redevenus incolores. Le ballon reste encore exposé à la lumière solaire pendant un mois. Le liquide est bleu. Quelques cristaux de solide bleu clair apparaissent sur la paroi froide du ballon (celle qui se trouve face au soleil).

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$= 1402 cm^3

CO_2 : 23,9 % (335 cm^3)

$COCl_2$: 1,8 % (25,4 cm^3)

NO ; 18,7 % (262 cm^3) ——→ 13,2% N de NO engagé (2è stade)

N_2 : 55,6 % (779 cm^3) ——→ 51,45% N de NO " "

N en N organique ——→ 35,35% N de NO " "

O en O organique ——→ 74 % O de NO " "

Bilan global des gaz.

NO introduit : 4142 cm^3

NO ayant réagi : 3696 cm^3

N_2 formé : 1027 cm^3 ——→ 49,5 % N engagé

CO_2 formé : 442 cm^3

$COCl_2$ formé : 34 cm^3

N en NO : 446 cm^3 ⟶ 10,8% N engagé

N en N organique ⟶ 39,7% N "

O en O organique ⟶ 67,3% O "

La substance brute est contituée par 30g de liquide bleu et par quelques cristaux de solide bleu-clair qui se sont déposés sur la paroi du ballon.

On distille le liquide bleu sous pression réduite. Le vide est fait par l'intermédiaire d'un piège refroidi par un mélange de glace et de sel.

On recueille :

1) un liquide bleu Eb_{10} = 36 - 40°

N : 2,8 % Cl : 78 %

2) un solide bleu très dense obtenu par sublimation lorsque sous 10 mm le liquide brut de la réaction est chauffé vers 80°.

La plus grande partie de ce solide bleu est récupéré dans la tubulure latérale du ballon à distiller.

Analyse de ce produit :

Dosage N (HI + Kjeldahl)

subst.: 0,1064g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$: 3,68 cm^3 soit 4,84 %

Dosage Cl (Na_2O_2 ·, potentiomètre)

subst.: 0,150g $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$: 74,25 cm^3 soit 70,29 %

Nous sommes en présence du composé nitrosé CCl_3-CCl_2-NO mélangé à de l'hexachloréthane.

CALVEZ a obtenu ce composé par action du chlorure de nitrosyle sur le tétrachloréthylène. CALVEZ obtient un composé qui titre au maximum ` 1% d'azote. Par action du monoxyde d'azote sur le tétrachloréthylène nous obtenons un produit qui est plus riche en composé nitrosé (4,84%N). Il se forme assez peu d'hexachloréthane.

3) un liquide incolore $Eb_{.r}$ = 112-113°

ESSAI DE STABILITE DU PRODUIT SOLIDE BLEU (MÉLANGE DE CCl_3-CCl_2NO ET DE C_2Cl_6)

2g de solide bleu sont placés dans un tube de 260 cm^3. L'extrémité du tube contenant le solide est refroidi à - 40° par un mélange de neige carbonique et d'acétone. On fait le vide puis on scelle le tube.

L'extrémité du tube contenant le solide est chauffé à 120° pendant une heure à l'aide d'un bain de paraffine. Le solide bleu se sublime et se dépose quelques centimètres au dessus du bain. Il se dégage des vapeurs rousses.

Par refroidissement un liquide bleu se condense à la base du tube.

Le tube est alors chauffé à 150° pendant 4 heures dans un four électrique à enroulement. Les gaz se colorent en jaune roux. Il reste un solide blanc imprégné d'un liquide jaunâtre.

Analyse des gaz.

$V_{(0°,760)}$ = 121 cm^3

$COCl_2$: 10 % (12,1 cm^3) (prouvé par action sur Na I acétonique)

NOCl : 17 % (20,6 cm^3)

NO_2 : 3,5% (4,25 cm^3) (présence incertaine)

NO : 56,2 % (68 cm^3)

N_2 : 13,3 % (16,1 cm^3)

Bilan de l'azote :

N introduit avec le produit : 4,84 × 2,006	= 97 mg
Poids N en NOCl	= 12,7 mg
Poids N en NO	= 42,4 mg
Poids N en NO_2	= 2,6 mg
Poids N en N_2	= 20,2 mg
	77,9 mg

80,3 % de l'élément azote introduit sous forme de composé nitrosé se retrouve dans les gaz.

Nous trouvons du chlorure de nitrosyle et du monoxyde d'azote.

Près de la moitié de l'élément azote introduit sous forme de composé nitrosé se retrouve dans les gaz sous forme de NO.

On peut admettre que le composé nitrosé bleu se décompose sous l'effet de la chaleur.

$$CCl_3\text{-}CCl_2NO \longrightarrow NOCl + C_2Cl_4$$

et que le chlorure de nitrosyle obtenu réagit sur CCl_3CCl_2NO

$$CCl_3\text{-}CCl_2NO + NOCl \longrightarrow 2\,NO + C_2Cl_6$$

Nous obtenons un solide blanc qui est de l'hexachloréthane.

- Etude du liquide incolore.

Ce liquide distille à 112-113° sous 4 mm.

Analyse de ce produit

Dosage N (HI + Kjeldahl)

subst.: 0,0755g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$: 2,19 cm^3 soit 4,06 %

Dosage Cl (Na_2O_2 , potentiomètre)

subst.: 0,0574g $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$: 29,5 cm^3 soit 72,97 %

Calculés pour $C_4Cl_7NO_2$: N :4,08 % Cl : 72,55 %

Masse moléculaire dans le benzène

subst.: 0,107g ; C_6H_6 : 10,366g $\Delta\Theta = 0°\ 16$

M trouvée : 330 Calculée : 342,5

Nous pensions être en présence de ce composé.

Après plusieurs mois, ce liquide s'est pris en masse pour donner un solide pâteux.

Après de nombreuses cristallisations dans l'alcool nous avons obtenu un solide blanc pulvérulent qui fond à 90°. Nous avons pensé être en présence di composé de formule brute C_4Cl_9NO décrit par CALVEZ aui l'a obtenu par action du chlorure de nitrosyle sur le tétrachloréthylène.

2ème essai:

Nous avons étudié les gaz de la réaction en opérant en présence de 2% de peroxyde de benzoyle. Une expérience sur de petites quantités de matière dans un tube n'avait pas donné l'impression que le peroxyde de benzoyle pût jouer un rôle utile.

3904 cm^3 NO (0,175 mole)

25,35g C_2Cl_4 (0,153 mole) R = 1,14

Peroxyde de benzoyle : 0,5g soit 2%

Durée de l'essai : 26 mois

L'essai est divisé en deux stades.

1er stade de l'essai ; Durée 9 mois

NO introduit : 2267 cm^3

Le liquide jaunit puis verdit peu à peu. Un solide blanc se dépose au bord du liquide et quelques vapeurs rousses apparaissent dans le ballon.

Après cinq mois de réaction le liquide est bleu vert. Les gaz sont encore très légèrement colorés en roux et les parcelles de solide jaunissent. A la fin du 1er stade le liquide est bleu vert et les gaz sont incolores.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)} = 1220\ cm^3$

CO_2 : 26,7 % (326 cm^3)

NO : 21,4 % (262 cm^3) ⟶ 11,5 % N engagé

CO : 2,1 % (25,6 cm^3)

N_2 : 49,7 % (606 cm^3) ⟶ 53,5 % N "

N en N organique ⟶ 35,0 % N "

O en O organique ⟶ 58,6 % O "

2ème étade de l'essai

On enlève la majeure partie des gaz et on rajoute 1637 cm^3 de monoxyde d'azote. La composition gazeuse est alors la suivante :

CO_2 : 201 cm^3

NO : 162 cm^3 restant + 1637 cm^3 ajoutés

CO : 15,8 cm^3

N_2 : 374,2 cm^3

Au bout de trois jours nous constatons que des vapeurs rousses sont apparues. La coloration verte du liquide devient plus intense. Les gaz redeviennent incolores (7mois). Le liquide est vert et un solide bleu clair peu abondant se sublime et se dépose sur la paroi froide du ballon. Un solide blanc se dépose au fond du ballon.

A la fin de la réaction nous avons une masse assez importante de solide qui s'est formée dans le ballon.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)} = 1652\ cm^3$

CO_2 : 31,9% (527 cm^3)

NO : 9,3% (154 cm^3) ⟶ 8,6 % N de NO engagé(2èstade)

CO : 2,1% (34,7 cm^3)

N_2 : 56,7 % (937 cm^3) ⟶ 62,5 % N de NO " "

N en N organique ⟶ 28,9 % N de NO " "

O en O organique ⟶ 54,1 % O de NO " "

Bilan global des gaz

% N en NO	: 6.4 %	N	engagé
% N en N_2	: 58,8 %	N	"
% N en N organique	: 34,8 %	N	"
% O en O organique	: 58,2 %	O	"

Etude des produits de la réaction.

1°) Le liquide vert est ditillé à l'aide du dispos tif décrit précédemment.

On recueille

- 2g d'un liquide bleu clair dans le piège refroidi par un mélange de glace et de sel (C_2Cl_4 essentiellement).

- un solide bleu qui se subline et se dépose dans la tubulure latérale du ballon à distiller.

- le résidu liquide cristallise très rapidement. On obtient un solide blanc d'apparence translucide. Au lieu de continuer la distillation comme précédemment on retire par filtration le solide pâteux. Nous en obtenons environ 5g.

1g du solide obtenu est cristallisé dans 4 cm^3 d'alcool. On obtient un solide blanc qui fond à 90° .Tout a été alors recristallisé de la même façon.

Litt.: 90° pour C_4Cl_9NO

Dosage d'azote et cryoscopie sur ce solide blanc.

- N (HI + Kjeldahl)

subst.: 0,1015g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$: 2,74 cm^3 ..... soit 3,77 %

- Masse moléculaire dans le benzène.

subst.: 0,1791g C_6H_6 : 8,6845g $\Delta\theta = 0°\ 28$

M trouvée = 377

2°) le solide blanc que l'on a extrait du ballon en le lavant à l'aide de quelques cm^3 de ligroïne a des reflets verts.

Après plusieurs cristallisations dans l'alcool on obtient une poudre blanche qui fond à 89°5-90°.

Analyse du produit F : 90°

Dosage N (HI + Kjeldahl)

subst.: 0,0999g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$: 2,60 cm^3 soit 3,64 %

Dosage Cl : (Na_2O_2 ; potentiomètre)

subst.: 0,1107g $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$: 61,87 cm^3 soit 79,36 %

Calculé pour C_4Cl_9NO N : 3,52 % ; Cl : 80,37%

Cryoscopie dans le benzène

subst.: 0,1611 C_6H_6 : 9,9084 g = 0° 21

M trouvée 396 Calculée pour C_4Cl_9NO : 397,5

Nous sommes bien en présence du composé décrit par CALVEZ. Nous remarquons que nous avons obtenu ce composé en quantité assez importante au cours de cet essai.

3ème essai :

Nous opérons avec un excès de monoxyde d'azote. L'essai a lieu en trois stades succesifs au début desquels nous ajoutons du monoxyde d'azote après avoir aspiré, en vue des 2è et 3è stades, la majeure partie des gaz de la réaction après le 1er stade et le 2è stade. Une goutte de mercure a été introduite dans le ballon.

3846 cm^3 NO (0,1716 mole)

R = 2,02

14,083g C_2Cl_4 (0,0848 mole)

une goutte de mercure

1er stade de l'essai : Durée 5 mois

NO introduit : 2173 cm^3

Le liquide se colore en bleu vert puis en bleu. Des vapeurs rousses sont apparues dans les gaz. Une pellicule de solide translucide teintée en bleu se dépose sur la partie froide du ballon. Après cinq mois

les gaz sont incolores. Le gaz sent le phosgène.

Analyse des gaz

$V_{(0,760)} = 1035\ cm^3$

CO_2 : 25,4 % (263 cm^3)

$COCl_2$: 3,7 % (38,3 cm^3)

NO : 21,2 % (219,4 cm^3) ⟶ 10,1% N engagé

N_2 : 49,7 % (514,4cm^3) ⟶ 47,3% N "

N en N organique ⟶ 42,5% N "

O en O organique ⟶ 63,9% O "

2ème stade de l'essai : Durée 7 mois

On enlève la majeure partie des gaz puis on ajoute 1673 cm^3 de monoxyde d'azote. La composition gazeuse est alors la suivante/:

CO_2 : 130,5 cm^3

$COCl_2$: 19 cm^3

NO : 109 cm^3 restant + 1673 cm^3 introduits

N_2 : 255,5 cm^3

Au bout de six mois d'exposition à la lumière solaire il ne reste que peu de liquide. Celui-ci est devenu jaune paille. Un abondant solide blanc légèrement bleuté s'est déposé sur la paroi du ballon. Le solide est blanc dans le col du ballon. Puis en un mois la quantité de liquide jaune s'est légèrement accrue.

Analyse des gaz :

$V_{(0°,760)} = 2555\ cm^3$ (en augmentation)

CO_2 : 22,5 % (575 cm^3)

NO : 51 % (1303 cm^3) ⟶ 73,1% N de NO engagé (2è stade)

CO : 1,5 % (38 cm^3)

N_2 : 25 % (639 cm^3) ⟶ 43% N de NO " "

Il y a eu tranformation de l'azote organique en élément azote minéral (NO, N_2).

On n'arrive pad à détecter la présence de phosgène.

3ème stade de l'essai: Durée 1 mois

On referme le ballon sans rajouter de monoxyde d'azote. La composition du gaz est alors la suivante :

CO_2 : 473 cm^3
NO : 1071 cm^3
CO : 31,5 cm^3
N_2 : 525 cm^3

La teinte bleutée du solide disparait peu à peu tandis que la quantité de liquide jaune clair augmente.

Les gaz sont incolores au bout d'un mois.

Après avoir laissé séjourner le ballon deux jours dans le laboratoire, les gaz se colorent très légèrement en jaune (NOCl). La composition finale des gaz est la suivante :

$V_{(0°,760)}$ = 2177 cm^3

CO_2 : 20 % (435 cm^3)
$COCl_2$: 1,5 % (33 cm^3)
NOCl : 1,5 % (33cm^3)
NO : 51 % (1110cm^3)
CO : 1 % (22cm^3)
N_2 : 25 % (544 cm^3)

obtenu par dosages des chlorures et de l'iode libéré par action de NaI acétonique.

On constate que le volume gazeux de $CO_2 + COCl_2$ n'a pas varié au cours du dernier stade de l'essai; 473 cm^3 au début et 468 cm^3 à la fin de l'essai. (Les analyses de gaz sont correctes à 1% près)

Les volumes de monoxyde d'azote et d'azote ont très légèrement augmenté :

Bilan global des gaz

% N en NO : 37,7 % N engagé
% N en N_2 : 47,7% N "
% N en NOCl : 0,9% N "
% N en N organique: 13,6% N "
% O en O organique: 25,3% O "

Lorsque le ballon se trouve dans le laboratoire, nous observons la formation de chlorure de nitrosyle. Ceci peut-être dû au fait que le NOCl formé ne réagit plus alors qu'à la lumière solaire il entre en réaction sitôt formé.

Etude des produits solides et liquides.

Les produits de la réaction sont constitués par 8g de liquide et 4g de substance solide. La goutte de mercure a disparu sans doute sous forme de chlorures.

1°) Le solide est blanc avec des reflets bleu-vert. Il est soluble dans l'éther . F : 145 - 149°.

Analyse de ce composé

Dosage N (HI + Kjeldahl)

subst.: 0,0885g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$: 0,69 cm^3 soit 1,09 %

Dosage Cl (Na_2O_2, potentiomètre)

subst.: 0,0831g $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$: 48 cm^3 soit 82,02 %

Masse moléculaire dans le benzène

subst.: 0,2128g C_6H_6 : 9,258g $\Delta\theta = 0°.50$

M trouvée : 235

Ce solide est constitué par de l'hexachloréthane en forte proportion souillé en outre de CCl_3-CCl_2NO.

Calculés pour C_2Cl_6 : Cl : 89,87 % M : 237

2°) le liquide est jaune clair,

Sous 14 mm lorsque l'on chauffe ce liquide à 40° un solide blanc pulvérulent se sublime . On en recueille très peu.

On recueille les fractions suivante :

- Eb_8 = 124-130° 1ère fraction
- Eb_8 = 131-133° 2ème fraction N : 3,77 %
  Cl: 75,5 %

On récupère 1,3g de solide blanc jaunâtre dans le tube latéral du ballon à distiller.

Le résidu de la distillation se solidifie rapidement. Après extraction à l'éther puis évaporation de celui-ci,on obtient un solide jaune clair qui fond à 74-81° .

Le liquide qui sous 8 mm bout à 131-133° (2è fraction) cristallise partiellement. Le solide blanc obtenu fond à 72-76°.

Ces différents solides et résidus qui fondent vers 70°-80° sont recristallisés dans l'alcool. Nous obtenons un solide blanc pulvérulent qui fond à 90°. C'est le composé décrit par CALVEZ et ayant la formule suivante : C_4Cl_9NO .

4ème essai

Dans l'essai précédent, la présence de la goutte de mercure a été accidentelle. Nous avons voulu répéter cet essai en introduisant une quantité plus importante de mercure pour déterminer si la présence de ce métal mofifiait la réaction.

3827 cm^3 NO (0,171 mole)
R = 0,91
31,354g C_2Cl_4 (0,188 mole)

Durée de l'essai: 13 mois

1er stade de l'essai : Durée 11 mois

NO introduit : 2355 cm^3

Le liquide bleuit,les gaz deviennent jaune paille. Le mercure s'entoure d'un solide blanc.

Après six mois d'exposition à la lumière solaire les gaz deviennent incolores.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$ = 947 cm^3

CO_2	: 34,5 %	(327 cm^3)		
NO	: 3 %	(28 cm^3)	⟶	1,2% N engagé
N_2	: 62,4%	(591 cm^3)	⟶	50,2% N "
N en N organique			⟶	48,6% N "
O en O organique			⟶	71 % O "

Nous remarquons que la transformation de l'azote minéral,introduit sous forme de NO,en azote organique est importante.

2 ème stade de l'essai : Durée 2 mois

Au début du 2ème stade la composition gazeuse est la suivante :

CO_2 : 308 cm^3

NO : 27 cm^3 restant + 1472 cm^3 introduits

N_2 : 557 cm^3

Le liquide reste bleu et les gaz incolores. Un solide blanc s'est formé autour des gouttes de mercure.

Composition finale des gaz deux mois après.

$V_{(0°,760)}$ = 1832 cm^3

CO_2 : 25,9 % (474 cm^3)

NO : 26,2 % (480 cm^3)

N_2 : 47,9 % (877 cm^3)

Au cours de ce 2ème stade 1019 cm^3 de NO ont réagi et il s'est formé 320 cm^3 d'azote.

Pour ce 2ème stade le bilan gazeux s'établit de la façon suivante :

NO ——→ NO : 21,3% NO engagé dans le 2è stade de l'essai
NO ——→ N_2 : 42,7 % NO " "
NO ——→ N organique : 36% NO " "
NO ——→ O organique : 45,8% NO " "

Bilan global des gaz pour cet essai :

% N en NO ——→ 12,6 % N engagé
% N en N_2 ——→ 47,6 % N "
% N en N organique ——→ 39,8 % N "
% O en O organique ——→ 74,2 % O "

Il y a très peu de solide blanc dans le ballon. Ce solide (3,5g) est constitué par un mélange de sublimé $HgCl_2$ et de calomel Hg_2Cl_2.

Le liquide bleu (25g) est distillé sous vide en employant une technique décrite précédemment. Nous abaissons progressivement la pression jusqu'à ce que l'on obtienne une pression de 10mm de mercure.

Nous obtenons :

1) un liquide bleu dans le piège refroidi par un mélange de neige carbonique et d'acétone (0,5g).

2) un liquide vert dans le piège refroidi par un mélange de glace et de sel. (8g).

Ces deux fractions sont étudiées par chromatographie gazeuse.

3) un liquide bleu distille (6g) puis il se sublime un solide bleu (N: 4,12%). C'est le pentachloronitrosoéthane souillé d'hexachloréthane.

4) 5g d'un liquide incolore qui sous 1 mm distille à 106°

5ème essai

En plusieurs fois nous avons introduit du monoxyde d'azote dans un ballon contenant du tétrachloréthylène.

Pour faciliter cette opération nous avons fermé le tube semi-capillaire par un robinet .

7509 cm^3 NO (0,335 mole)

62,88g C_2Cl_4 (0,378 mole) R = 0,88

Durée de l'essai :19 mois

L'essai se subdivise en quatre stades qui correspondent à chaque analyse de gaz et à chaque introduction de NO lors de la réaction.

Nous étudions d'abord l'évolution des gaz lors des quatre stades de l'essai :

1er stade de l'essai : Durée 4 mois

NO introduit : 2971 cm^3

Nous faisons les mêmes observations que lors des essais précédents. Des vapeurs rousses se forment au début de la réaction et le liquide se colore en vert puis en bleu.

Au bout de 4 mois nous analysons les gaz :

$V_{(0°,760)}$ = 2166 cm^3

CO_2 : 7,7 % (167 cm^3)

NO_2 : 1,5 % (32,5 cm^3) ⟶ 1,1 % N engagé

NO : 67 % (1451 cm^3) ⟶ 48,8 % N "

N_2 : 23,8 % (515,5 cm^3) ⟶ 34,7 % N "

N en N organique ⟶ 15,4 % N "

O en O organique ⟶ 38,9 % O "

Il n'y a que la moitié du monoxyde d'azote engagé dans la réaction qui a réagi donc 30 % du monoxyde d'azote entré en réaction sont fixés sur la matière organique.

2 ème stade de l'essai : Durée 2 mois.

Nous enlevons une partie des gaz de la réaction puis on rajoute 1931 cm^3 de monoxyde d'azote.

La composition gazeuse à la fermeture du ballon est la suivante :

CO_2 : 82 cm^3

NO_2 : 16 cm^3

NO : 715 cm^3 restant + 1931 cm^3 introduits

N_2 : 254 cm^3

Le liquide reste bleu pendant tout ce 2ème stade de l'essai. A la fin les gaz sont presque incolores (très peu de gaz jaune roux).

Analyse des gaz :

$V_{(0°,760)}$ = 2335 cm^3

CO_2 : 10,7 % (250 cm^3)

NO : 60,7 % (1417 cm^3) ⟶ 53,5 % N de NO engagé (2^e stade)

N_2 : 28,6 % (668 cm^3) ⟶ 31,3 % N de NO " "

N en N organique ⟶ 15,2 % N de NO " "

O en O organique ⟶ 33,7 % O de NO " "

Le bilan des gaz est très semblable à celui du 1er stade de l'essai. En particulier la moitié du NO introduit n'a pas réagi.

3 ème stade de l'essai : Durée 11 mois.

Dans le but de faire réagir la majeure partie du NO introduit nous laissons le ballon exposé à la lumière solaire pendant une année environ.

NO introduit : 630 cm^3

Au début du 3ème stade de l'essai la composition des gaz est la suivante :

CO_2 : 237 cm^3

NO : 1345 cm^3 restant + 630 cm^3 introduits

N_2 : 634 cm^3

Le liquide reste bleu. A la fin du 3ème stade de l'essai on observe la formation de quelques cristaux de solide bleu clair qui tombent au fond du ballon.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$ = 1919 cm^3

CO_2 : 36,25 % (695 cm^3)

NO : 1,25 % (24 cm^3) ⟶ 1,2 % N de NO engagé (3e stade)

N_2 : 62,5 % (1199 cm^3) ⟶ 57,2% N de NO " "

N en N organique ⟶ 41,6% N de NO " "

O en O organique ⟶ 51,4% O de NO " " "

4 ème stade de l'essai ; Durée 2 mois

La majeure partie du monoxyde d'azote introduit lors du stade précédent ayant réagi, nous enlevons une partie des gaz de la réaction et introduisons à nouveau 1977 cm^3 de monoxyde d'azote .

La composition gazeuse est alors la suivante :

CO_2 : 465 cm^3

NO : 16 cm^3 restant + 1977 cm^3 introduits

N_2 : 802 cm^3

Les gaz restent incolores et le liquide est bleu.

Nous analysons les gaz et ouvrons le ballon :

$V_{(0°,760)}$ = 2225 cm^3

CO_2 : 26,6% (592 cm^3)

NO : 30,4% (676 cm^3) ⟶ 33,9% N de NO engagé (4e stade)

N_2 : 43,0% (957 cm^3) ⟶ 15,5% N de NO " "

N en N organique ——→ 50,6% N de NO engagé (4e stade)
O en O organique ——→ 63,3% O de NO " "

Nous pouvons également rapporter le bilan des gaz au monoxyde d'azote qui a réagi.

N en N organique : 76,5% N ayant réagi sous forme de NO.

Nous constatons qu'en fin de réaction la transformation de l'élément azote en azote organique est plus importante que lors des précédent stades de l'essai.

Nous faisons le bilan global des gaz de la réaction :

% N ——→ NO : 19,9% N de NO
% N ——→ NO_2 : 0,2% N de NO
% N ——→ N_2 : 43,9% N de NO
% N ——→ N organique : 36,2% N de NO
% O ——→ O organique : 55,2% O de NO

On obtient 55g de liquide bleu fortement lacrymogène. Nous distillons ce liquide en utilisant une technique décrite précédemment.

Nous obtenons :

- un liquide bleu dans le piège refroidi par mélange de neige carbonique et d'acétone (1g).

Ce liquide doit être conservé au froid. A la température ordinaire on remarque l'existence de vapeurs rousses au dessus du liquide.

Nous l'étudierons par chromatographie gaz-liquide.

- 7g d'un liquide vert constitué principalement par du tétrachloréthylène qui n'a pas réagi.

- 14,5g d'un liquide bleu. Ce liquide est très faiblement azoté et contient essentiellement du tétrachloréthylène. C'est le pentachloronitrosoéthane qui le colore en bleu.

- Le résidu liquide est refroidi. Il cristallise un solide blanc que l'on filtre.

Le liquide est distillé. On recueille 10g d'un liquide incolore.

Eb_4 : 127-133° N : 3,48%

qui semble être un mélange du composé de formule brute C_4CL_9N avec d'autres produits.

Le solide obtenu (11g) est recristallisé dans 10 cm^3 d'alcool absolu. Nous obtenons un solide blanc de point de fusion F : 90-91°

% N : 3,62 Calc. : N : 3,52 %

C'est le composé de formule brute C_4CL_9NO décrit par CALVEZ.

ÉTUDE DU COMPOSÉ C_4Cl_9NO

Essai d'hydrogénation catalytique à la température ordinaire.

Le catalyseur employé est du palladium sur charbon actif. On opère au sein de 5 cm^3 d'acide acétique glacial.

Subst. : 0,0523g 14,30 cm^3 H_2 absorbé

$$\frac{\text{mole } H_2}{\text{mole subst.}} = 4,85$$

La solution acétique contient des chlorures que l'on dose potentiométriquement. On utilise 20 cm^3 $AgNO_3$ $\frac{N}{25}$.

$$\frac{\text{atome/g } Cl^-}{\text{mole subst.}} = 5,32$$

On pourrait considérer que 5 molécules d'hydrogène ont réagi fixant 5 atomes d'hydrogène sur la molécule avec libération de 5 molécules de chlorure d'hydrogène.

ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

Lors de la distillation des produits de réaction des trois premiers essais nous avons recueilli un liquide bleu très clair dans le piège refroidi par un mélange de glace et de sel.

Après avoir été conservés pendant plusieurs mois en tube scellé, ces liquides sont devenus incolores.

On les mélange et les distille sous la pression atmosphérique.

On obtient deux fractions :

- Eb : 100°-110° (1ère fraction)
- Eb : 117°-118° (2 ème fraction)

Lors des essais 4 et 5 précédents nous isolons deux fractions :

- l'une se condensant dans un piège refroidi par un mélange de neige carbonique et d'acétone.

- l'autre se condensant dans un piège redroidi par un mélange de glace et de sel.

Ces différents liquides ont été étudiés par chromatographie de partage gaz-liquide.

La séparation est effectuée sur 2 mètres de colonne remplie de chromosorb imprégné d'une phase stationnaire contituée par du polyéthylèneglycol 400.

Le gaz vecteur est de l'hydrogène. Son débit est d'environ 3 l/heure. La température des colonnes est de 67°C.

Résultats obtenus :

1) Etude de la fraction Eb : 117°-118° (2ème fraction)

Elle est constituée par du tétrachloréthylène contenant un peu de chloropicrine et d'un composé non identifié.

2) Etude de la fraction Eb : 100°-110° (1ère fraction)

A côté du tétrachloréthylène nous prouvons la présence de tétra - chlorure de carbone et de chloropicrine en additionnant à la fraction étudiée CCl_4 et CCl_3NO_2 . Nous obtenons des pics ayant des distances de retention identiquesà ceux du chromatogramme obtenu lors de l'étude de cette fraction.

3) Etude du condensat obtenu dans le piège refroidi par un mélange de neige carbonique et d'acétone lors du 5 ème essai.

A coté du tétrachloréthylène nous montrons la présence de CCl_4, de la chloropicrine, d'un composé non identifé et d'un composé que nous pensons être du chlorure de trichloracétyle.

4) L'étude du liquide bleu obtenu dans le piège refroidi par un mélange de neige carbonique et d'acétone lors du 4ème essai à permis de montrer également la présence de CCl_4, de la chloropicrine, d'un composé non identifié et de chlorure de trichloracétyle à côté de celle de tétrachloréthylène.

5) L'étude du produit liquide résultant de l'action du monoxyde d'azote sur la chloropicrine a donné les résultats suivants : CCl_4, CCl_3NO_2. Il n'y a pas de $CCl_2(NO_2)_2$.

6) Nous avons vérifié que le composé non identifé n'était ni du dioxyde d'azote, ni du chlorurede nitrosyle, ni du dichloro dinitrométhane.

ACTION DE L'OXYGÈNE SUR LE TÉTRACHLORÉTHYLÈNE

Nous avons fair réagir l'oxygène sur le tétrachloréthylène à la tenpérature ordinaire en opèrant dans des tubes scellés qui sont exposés à la lumière solaire.

Nous avons également fait un essai en opérant en présence de peroxyde de benzoyle.

1 er essai :

338 cm^3 d'oxygène soit 0,0151 mole

4,442g de $CCl_2 = CCl_2$ soit 0,0268 mole

R = 0,56

Durée de l'essai : 3 mois et demi.

Le liquide devient jaune clair. Les gaz renferment au moins 70% de phosgène.

Le produit brut de la réaction (3g) est distillé. On obtient un liquide incolore qui bout à 117°-118°. C'est du chlorure de trichloracétyle.

2ème essai:

259 cm^3 d'oxygène soit 0,01156 mole

3,2g de $CCl_2 = CCl_2$ soit 0,0192 mole

R = 0,60

0,076g de peroxyde de benzoyle soit $0,31.10^{-3}$ mole

Durée de l'essai : 3 mois et demi.

Le liquide devient jaune orangé. Les gaz renferment essentiellement du phosgène et du dioxyde de carbone.

Le liquide obtenu sent très fortement le phosgène. (poids 2g)

La distillation permet d'obtenir un liquide incolore qui bout à 117°-118°. C'est du chlorure de trichloracétyle. L'analyse chromatographique nous montre qu'il ne renferme pas de tétrachloréthylène.

Ces deux essais très incomplets dans leur analyse n'ont pas pu être étudiés davantage.

ACTION DU MONOXYDE D'AZOTE SUR LE TRIFLUORCHLORÉTHYLÈNE

Cette réaction a déjà été étudiée par LACHER (15) à l'obscurité et YAKOUBOVITCH (16) en présence de lumière ultra-violette.

Nous n'avons fait qu'un essai d'orientation.

Nous introduisons un mélange équimoléculaire de monoxyde d'azote et de trifluorchloréthylène.

1170 cm^3 NO (0,0522 mole)

1153 cm^3 $CFCl = CF_2$ (0,0515 mole) $\quad r = 1,01$

Durée de l'essai : 5 mois

Après 4 jours de réaction, on observe l'apparition d'un gaz bleu qui disparait en deux jours puis nous obtenons un liquide vert qui jaunit peu à peu (en 15 jours).

A la fin de la réaction le liquide est jaune très clair. En observant dans l'axe du tube on distingue un gaz brun.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)} = 777\ cm^3$

gaz soluble dans

eau : 16,1 % chlorure ou fluorure d'acide (125 cm^3)

soude: 38,6 % CO_2 (300 cm^3)

$FeSO_4$: 0 % NO

alcool	: 3,8 %	$CFCl = CF_2$	(29,5 cm^3)
résidu	: 41,5 %	N_2	(322 cm^3)

Le gaz obtenu après action de l'eau trouble l'eau de chaux. Dans le produit brut de la réaction (4g) nous pensions trouver les composés $CFCl_2 - CF_2Cl$ (Eb: 46°-48°) et $CF_2Cl - CFClNO_2$ (Eb: 75°-76°) obtenus par HASZELDINE, YAKOUBOVITCH et CALVEZ par action du chlorure de nitrosyle sur le trifluorchloréthylène. CALVEZ obtient un composé nitronitrosé $CF_2NO-CFClNO_2$.

Nous avons commencé par chauffer le ballon à distiller à l'aide d'un bain de paraffine que l'on porte progressivement à 100°. Rien ne distille alors que la température du thermomètre s'élève jusqu'à 82°. Nous ne pensons pas avoir obtenu les composés $CFCl_2-CF_2Cl$ et $CF_2Cl-CFClNO_2$.

En opèrant sous pression réduite nous avons séparé 3 fractions.

- Eb_{125} = 41° : 1ère fraction liquide incolore
- Eb_{25} = 25°-100° 2ème fraction " "
- Eb_6 = 72°-80° 3ème fraction " "

L'analyse chromatographique de la 1ère fraction nous permet de dire qu'elle est constituée par trois composés ayant des distances de retention très petite (absence probable de composés nitrés).

CHAPITRE QUATRIÈME

ACTION DU MONOXYDE D'AZOTE SUR LE BENZALDÉHYDE

Nous avons fait réagir le monoxyde d'azote sur le benzaldéhyde à la température ordinaire en opérant successivement à l'obscurité et à la lumière solaire.

1) A l'obscurité

306 cm^3 NO (0,0136 mole)

2,719g C_6H_5-CHO (0,0256 mole) R = 0,53

Durée de l'essai : 6 mois et demi.

Après quinze jours de réaction le liquide verdit et des vapeurs rousses appairaissent dans les gaz.

Un abondant solide blanc cristallisé s'est formé au bout d'un mois.

A la fin de la réaction le solide est jaune clair et les gaz sont incolores.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$ = 165 cm^3

CO_2 : 7,3 % (12 cm^3)

N_2 : 92,7 % (153 cm^3) 100 % N engagé

O en O organique 92,2 % O "

On obtient 2,6g de substance que l'on cristallise dans 25 cm^3 de ligroïne.

On isole 1,2g de substance dont la température de fusion est de 122°; c'est de l'acide benzoïque.

2) A la température ordinaire et à la lumière solaire.

Nous pensons réduire considérablement la durée de la réaction.

ÉTUDE DES GAZ DE LA RÉACTION

1er essai :

227 cm^3 NO (0,0101 mole)

2,018g C_6H_5-CHO (0,019 mole) R = 0,53

Durée de l'essai : 2 mois

Très rapidement le liquide se colore en vert clair. Après une journée de réaction il y a d'abondantes vapeurs rousses dans le tube. Après huit jours de réaction le liquide a disparu. Il s'est formé un solide blanc qui devient rapidement jaune puis orangé brun. Des paillettes de solide se sublimen**t et se déposent** sur toute la paroi du tube.

Après deux mois de réaction nous analysons les gaz :

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$ = 128 cm^3

CO_2 : 11,9 % (15,2 cm^3)

N_2 : 88,1 % (112,8 cm^3) ——→ 99,4 % N engagé

O en O organique ——→ 86,6 % O " *

La totalité de l'élément azote introduit sous forme de monoxyde d'azote se retrouve dans les gaz sous la forme d'azote N_2.

2ème essai

434 cm^3 NO (0,0193 mole)

1,893g C_6H_5-CHO (0,0178 mole) R = 1,08

Durée de l'essai: 21 jours.

Après 5 jours de réaction des vapeurs rousses sont apparues; le liquide s'est coloré en vert et il s'est formé un solide blanc.

* : y compris l'eau éventuellement formé.

Au bout de 21 jours le liquide a disparu, le solide a une couleur jaune verdâtre très clair . Il ne reste que très peu de vapeurs nitreuses.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)} = 262\ cm^3$

CO_2 : 8,8% ($23cm^3$)

NO : 38,8% ($102cm^3$) ⟶ 23,4 % N engagé

N_2 : 52,4% ($137,5cm^3$) ⟶ 63,4% N engagé

N en N organique ⟶ 13,2% N "

O en O organique ⟶ 65,95% O "

Nous obtenons 1,3g de substance que l'on recristallise dans l'eau.

On isole 0,5g d'un solide blanc qui fond à 122°.

Dosage de l'acidité

subst.: 0,0606g $5,05\ cm^3$ NaOH $\frac{N}{10}$

Poids d'acide benzoïque dosé : 0,0616g

Nous sommes donc en présence d'acide benzoïque.

Par sublimation sous vide à 120° on obtient quelques cristaux d'acide benzoïque qui se déposent sur la partie froide du tube.

Les résultats des analyses des gaz sont consignés dans le tableau 3.

EXPÉRIENCES PORTANT SUR DE PLUS GRANDES QUANTITÉS DE MATIÈRES

Nous opérons dans des ballons de 2 litres.

1er essai

$2278\ cm^3$ NO (0,101 mole)

R = 1,02

10,479g C_6H_5CHO (0,0988 mole)

Durée de l'essai : 38 jours

1er stade de l'essai : Durée 27 jours

Après deux jours de réaction le liquide verdit et des vapeurs rousses apparaissent.

Au bout de 15 jours la coloration rousse des gaz est intense alors que le liquide a presque disparu. On refroidit l'extrémité du ballon à l'aide d'un mélange de neige carbonique et d'acétone. Il se condense un liquide bleu caractéristique de l'anhydride nitreux N_2O_3. 27 jours après les vapeurs rousses ont presque disparu.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)} = 1427\ cm^3$

NO_2 : 3,4% (48,5 cm^3) ⟶ 2,1 % N engagé

CO_2 : 6% (85,6 cm^3)

NO : 45,1% (644 cm^3) ⟶ 28,25% N "

N_2 : 45,4% (648 cm^3) ⟶ 56,9 % N "

N en N organique ⟶ 12,7% N "

O en O organique ⟶ 60,0% O "

2ème stade de l'essai : Durée 11 jours.

Le ballon est scellé et replacé à la lumière solaire.

Au début du 2è stade la composition gazeuse est la suivante :

NO_2 (47,5 cm^3)

CO_2 (83,8 cm^3)

NO (630,1 cm^3)

N_2 (634,2 cm^3)

Il y a de moins en moins de vapeurs rousses. Le solide s'est coloré en jaune clair.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)} = 1305\ cm^3$

CO_2 : 9,8% (127,9 cm^3)

NO_2 : 2,0% (26,1 cm^3) ⟶ 3,8 % N de ($NO+NO_2$) engagé (2èstade)

NO : 25,5% (332,8 cm^3) ⟶ 49,1% N " " "

N_2 : 62,7% (818,9 cm^3) ⟶ 54,8% N " " "

La matière organique est partiellement désazotée.

O en O organique ——————→ 11,6% O de($NO+NO_2$) engagé (2è stade)

Bilan global des gaz :

NO ——→ NO	:	15,1%	NO introduit
NO ——→ NO_2	:	1,2 %	NO "
NO ——→ N_2	:	73,4%	NO "
NO ——→ N organique	:	10,1%	NO "
NO ——→ O organique	:	71 %	NO "

Etude des produits solides de la réaction

Par lavage du ballon à la ligroïne et filtration on obtient 6g de solide. Ce composé se présente sous la forme de gros cristaux jaune clair. On place la substance dans la cartouche Durieux d'un Kumagava et on fait bouillir 100 cm^3 de ligroïne pendant deux heures.

Après refroidissement on obtient 3,2g d'acide benzoïque.

La ligroïne évaporée abandonne 2,8g d'acide benzoïque jaunâtre.

Le résidu se trouvant dans la cartouche du Kumagava est une gomme jaune. Un test de Lasseigne sur ce composé est positif. Cette substance est donc azotée.

2ème essai

Nous essayons d'obtenir une quantité plus importante de matière.

5358 cm^3 NO (0,2392 mole)

19,562g C_6H_5CHO (0,184 mole) R = 1,3

Durée de l'essai : 4 mois.

L'essai se divise en 3 stades.

1er stade de l'essai : Durée 3 jours.

2261 cm^3 NO

Après 3 jours le liquide est vert, un abondant précipité blanc en paillette s'est formé.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)} = 1538\ cm^3$

NO_2 : 1,8 % ($28 cm^3$)

CO_2 : 9 % ($138\ cm^3$)

NO : 28,7% ($441\ cm^3$) ⟶ 19,4 % N engagé

N_2 : 60,4 % ($929\ cm^3$) ⟶ 81,8% N "

Ces résultats montrent qu'il n'y a pas encore de composés organiques azotés formés.

O en O organique ⟶ 85,4 % O engagé

2ème stade de l'essai : Durée 2 mois et demi

Composition gazeuse au début du 2è stade

NO_2 : $15\ cm^3$

CO_2 : $74,3\ cm^3$

NO : $233 cm^3$ restant + $1352\ cm^3$ introduits

N_2 : $492\ cm^3$

Le liquide restant ($5 cm^3$ environ) devient orangé puis orangé brun très foncé. Il imprègne le solide ce qui provoque la coloration brune de celui-ci. De nombreuses paillettes d'acide se sont sublimées et se sont déposées sur la partie froide du ballon. Les vapeurs rousses ont disparu.

Analyse des Gaz

$V_{(0°,760)} = 1436\ cm^3$

CO_2 : 17,2% ($245\ cm^3$)

N_2 : 82,8% ($1181 cm^3$) ⟶ 86,2% N de NO engagé(2è stade)

N en N organique ⟶ 13,8% N de NO " "

O en O organique ⟶ 78,8% O de NO " "

Tout le monoxyde d'azote a disparu.

3ème stade de l'essai : Durée 36 jours

Composition gazeuse au début de ce stade.

CO_2 : 100cm^3

NO : 1745 cm^3 introduits

N_2 : 483 cm^3

L'aspect du ballon n'a pas changé

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$: 2041 cm^3

CO_2 : 11,5% (235cm^3)

NO : 53,3% (1088 cm^3) ⟶ 62,3% N de NO engagé(3è stade)

N_2 : 35,1% (716 cm^3) ⟶ 26,7% N de NO " "

N en N organique ⟶ 11% N de NO " "

O en O organique ⟶ 22,2% O de NO " "

Bilan global des gaz

% NO ⟶ NO : 24,1 %

% NO ⟶ N_2 : 69,2 %

% NO ⟶ NO_2 : 0,2 %

% NO ⟶ N organique : 6,5 %

% NO ⟶ O organique(H_2O):59,2 %

Etude de la substance solide

Le contenu du ballon (environ 20g) est épuisé à la ligroïne dans un Kumagava de façon à éliminer la plus grande partie de l'acide benzoïque.

Le résidu insoluble est lavé avec une solution diluée de soude caustique qui dissout un peu d'acide benzoïque.

Le produit insoluble dans la soude est filtré et séché.

Dosage d'azote (HI + Kjeldahl)

subst.: 0,0924g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$: 1 cm^3 soit 1,51 %

Cette substance n'a pas été identifiée.

C H A P I T R E C I N Q U I È M E

ACTION DU MONOXYDE D'AZOTE SUR QUELQUES HYDROCARBURES

ACTION DU MONOXYDE D'AZOTE SUR LE BENZÈNE

296 cm^3 NO (0,0132 mole)

3,124g C_6H_6 (0,04 mole) R = 0,33

Durée de la réaction ; 18 mois

1er stade de l'essai ; Durée 7 mois

Le liquide jaunit très légèrement; les gaz restent incolores.

Analyse des gaz à la fin du 1er stade

$V_{(0°,760)}$ = 312 cm^3

CO_2 : 9,3 % (29 cm^3)

NO : 81,7% (255 cm^3)

N_2 : 9% (28 cm^3)

Il n'y a pas de fixation d'azote

2ème stade de l'essai: Durée 11 mois

Composition gazeuse au début du 2ème stade

CO_2 : 25,6 cm^3

NO : 226 cm^3

N_2 : 24,8 cm^3

A la fin de la réaction on observe l'apparition de très faibles vapeurs rousses dans les gaz. Le liquide est jaune clair.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$ = 262 cm^3

CO_2 : 22,4% (58,7cm^3)

NO : 52,5% (137,6cm^3)

N_2 : 25,1% (65,8 cm^3)

Il n'y a pas de fixation d'azote et d'oxygène sur la matière organique.

On distille 2g de benzène.

L'analyse chromatographique de ce liquide nous montre qu'à côté du benzène se trouve en faible quantité un composé inconnu ayant une distance de retention assez petite.

ACTION DU MONOXYDE D'AZOTE SUR LE TOLUÈNE

Nous avons opéré dans des tubes pour étudier les gaz et dans des ballons de 2 litres pous essayer d'obtenir des quantités plus importantes de matière.

ÉTUDE DES GAZ DE LA RÉACTION

1er essai

182 cm^3 NO (0,0082 mole)

1,840g Toluène (0,02 mole) R = 0,41

Durée de l'essai : 2 mois 10 jours

Après une journée de réaction on observe quelques vapeurs rousses qui disparaissent par la suite.

Le liquide verdit, jaunit puis devient orangé.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$ = 156 cm^3

CO_2 : 12 % (18,7 cm^3)

NO : 63,1% (98,4 cm^3) ⟶ 52,8 % N engagé

N_2 : 24,9% (38,8 cm^3) ⟶ 41,6 % N "

N en N organique ⟶ 5,6% N "

O en O organique (ou H_2O) ⟶ 27% O "

Nous avions engagé un défaut de NO et pourtant il n'y a que la moitié de celui-ci qui a réagi.

2ème essai

Nous allons opérer en présence de peroxyde de benzoyle

298 cm^3 NO (0,0133 mole)

3,08g Toluène (0,0335 mole) R = 0,40

2% Peroxyde de benzoyle

Durée de l'essai : 50 Jours

Le liquide jaunit très lentement. Il prend une coloration jaune orangé assez clair.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$ = 271 cm^3

CO_2 : 12,6% (34,1cm^3)

NO : 64,5% (174,8cm^3) ⟶ 58,6 % N engagé

N_2 : 22,9% (62cm^3) ⟶ 41,4% N "

Il n'y a pas de fixation d'azote sur la matière organique.

O en O organique ⟶ 18,5% O engagé

L'addition de peroxyde de benzoyle ne modifie pas sensiblement la réaction.

Les résultats des analyses des gaz sont consignés dans le tableau 4.

ÉTUDE DES PRODUITS LIQUIDES DE LA RÉACTION

Nous avons poursuivi nos essais en faisant réagir de plus grosses quantités de matière.

1er essai

2026 cm^3 NO (0,0904 mole)

8,684 g Toluène (0,094 mole) R = 0,96

NO en cm^3 (0°,760)	Benzaldéhyde en g	R	Composition des gaz				Bilan final de l'azote			Bilan final de l'oxygène		Durée de l'essai
			% NO	% NO_2	% CO_2	% N_2	% N en NO	% N en N_2	% N en N orga	% O dans gaz	% O en O orga	
306	2,72	0,53	0	0	7,3	92,7	0	100	0	7,8	92,2	6 mois et demi
227	2	0,53	0	0	15,2	88,1	0	99,4	0,6	13,4	86,6	2 mois
2271	19,6	0,55	28,7	1,8	9	60,4	19,4	81,8*	0	14,6	85,4	3 jours
2278	10,5	1,02	45,1	3,4	6	45,4	15,1	73,4*	10,1	29	71	27 jours
			25,5	2,0	9,8	62,7						11 jours
434	1,9	1,08	38,8	0	8,8	52,4	23,4	63,4	13,2	34,1	65,90	2 mois

* NO_2 non compté

TABLEAU III

NO cm^3 (0°,760)	Toluène en g	R	Composition des gaz				Bilan final de l'azote			Bilan final de l'oxygène		Durée de l'essai
			% NO	% CO_2	% CO	% N_2	% N en NO	% N en N_2	% N en N orga	%O dans gaz	% O en O orga	
298	3,08	0,40	64,5	12,6	0	22,9	58,6	41,4	0	81,5	18,5	50 jours
186	1,84	0,42	63,1	12	0	24,9	52,8	41,6	5,6	73	27	2 mois et demi
2621	16,69	0,65	38	20,5	0	41,5	29,7	64,8	5,5	38,3	61,7	10 mois
2264	11,27	0,83	33,7	18,6	1	46,6	24,8	68,5	6,7	52,9	47,1	1 an
2026	8,7	0,96	47,7	17,8	0	33,3	38,1	55	6,9	55,8	44,2	5 mois et demi

TABLEAU IV

Durée de l'essai: 5 mois et demi

Après une journée de réaction des vapeurs rousses se forment. Le liquide se colore en vert puis en jaune et deux mois après en orangé rouge.

Les vapeurs rousses disparaissent lentement.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$ = 1620 cm^3

CO_2 : 17,8% (288 cm^3)

NO : 47,7% (773 cm^3) ——→ 38,1 % N engagé

N_2O : 1,1% (17,8 cm^3) présence incertaine

N_2 : 133,3% (539 cm^3) ——→ 55% N engagé

N en N organique ——→ 6,9% N "

O en O organique ——→ 44,2% O "

Poids brut : 8g

La distillation nous permet d'obtenir :

-Eb : 108-110° 6g de toluène

-Eb_3: de 75à95° 0,5g d'un liquide orangé que l'on n'a pas identifié.

Dosage d'azote sur ce liquide (HI + Kjeldahl).

subst.: 0,0725g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$: 4,74cm^3 soit 9,15 %

2ème essai

2264 cm^3 NO (0,101 mole)

11,266g Toluène (0,122 mole) R = 0,83

Durée de l'essai: 1 an

Au cours de la réaction l'aspect du ballon est le même que celui décrit précédemment.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$ = 1665 cm^3

CO_2 : 18,5 % (310 cm^3)

NO : 33,7% (561 cm^3) ⟶ 24,8 % N engagé
CO : 1% (17 cm^3) Présence incertaine
N_2 : 46,6% (776 cm^3) ⟶ 68,5% N engagé

N en N organique ⟶ 6,7% N "
O en O organique ⟶ 47,1% O "

Poids brut :10,5g

A la distillation on recueille du toluène (8,5g). Le résidu traité par de la ligroïne laisse cristalliser quelques cristaux non identifiésd'un solide jaune qui fond de 68° à 74°.

3ène essai:

Nous opérons sur des quantités plus importantesde matière:
2621 cm^3 NO (0,117 mole)
R = 0,65
16,695g Toluène (0,181 mole)

Durée de la réaction:10 mois

A la fin de la réaction,les gaz sont incolores,le liquide est orangé et l'on distingue quelques particules de solide orangé au fond du ballon.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$ = 2047 cm^3
CO_2 : 20,5% (419,6 cm^3)
NO : 38 % (778 cm^3) ⟶ 29,7% N engagé
N_2 : 41,5% (850 cm^3) ⟶ 64,8% N "

N en N organique ⟶ 5,5% N "
O en O organique ⟶ 61,7% O "

Poids brut : 15g

La distillation du liquide brut nous permet de recueillir 14,2g de liquide incolore.Eb :108-109°.

L'analyse chromatographique nous montre qu'il s'agit de toluène pur.

Le résidu de la distillation est constitué par quelques gouttes d'une huile orangéeen quantité bien plus faible que dans les essais précédents et ceci sans qu'on en voie la raison. Un essai de BAMBERGER pour caractériser une oxine éventuelle a été négatif.

ACTION DU MONOXYDE D'AZOTE SUR LE STYROLÈNE

ÉTUDE DES GAZ DE LA RÉACTION

Nous opérons dans des tubes d'environ 350 cm^3

1er essai

332 cm^3 NO (0,015 mole)

2,15g Styrolène (0,021 mole) R = 0,71

Durée de l'essai : 40 jours

Après une journée d'exposition à la lumière solaire la liquide prend une coloration jaune orangé qui passe au brun foncé au bout d'un mois. Du solide blanc se forme et se dépose sur le tube. A aucun moment la présence de vapeurs nitreuses n'a été observée.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$ = 114 cm^3

CO_2 : 10,3% (11,8 cm^3)

NO : 10,3% (11,8 cm^3) ——→ 3,55 % N engagé

N_2 : 79,3 % (90,7 cm^3) ——→ 55,65% N "

N en N organique ——→ 41,8% N "

O en O organique ——→ 89,3% O "

Produit brut:2g

Par distillation on obtient un liquide incolore qui sous 20 mm bout à 44°. C'est du styrolène qui n'a pas réagi. Un solide blanc se subline. On en recueille quelques cristaux. Ce composé fond à 122°-123°. C'est de l'acide benzoïque.

2ème essai :

Dans cet essai nous diminuons le rapport molaire et augmentons la durée de la réaction dans le but d'obtenir une consommation totale du monoxyde d'azote.

280 cm^3 NO (0,0125 mole)

2,07g Styrolène (0,020 mole) R = 0,62

Durée de l'essai: 2 mois 10 jours

On observe quelques cristaux sur la paroi du tube immédiatement après avoir cassé l'ampoule de styrolène. Le liquide jaunit puis brunit lentement.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$ = 89,1 cm^3

CO_2 : 5,3% (4,7 cm^3)

N_2 : 94,7% (84,4 cm^3) ⟶ 60,4% N engagé

N en N organique ⟶ 39,6% N "

O en O organique ⟶ 95,9% O "

Le liquide brun produit brut de la réaction contient 3,66% d'azote.

Les résultats des analyses des gaz sont consignés dans le tableau 5.

ÉTUDE DES PRODUITS SOLIDE ET LIQUIDE DE LA RÉACTION

Nous opérons dans des ballons de deux litres.

1er essai :

2238 cm^3 NO (0,1 mole) R = 0,78

13,3g Styrolène (0,128 mole)

Durée de l'essai : 4 mois

De fines particules de solide se déposent sur la paroi du ballon tandis que le liquide se colore en jaune.

NO cm^3 (0°,760)	Styrolène en g	R	Composition des gaz			Bilan final de l'azote			Bilan final de l'oxygène		Durée de l'essai
			% NO	% CO_2	% N_2	% N en NO	% N en N_2	% N en N orga	% O dans gaz	% O en orga	
280	2,07	0,62	0	5,3	94,7	0	60,4	39,6	4,1	95,9	2 mois
2304	15,92	0,66	7,3	17,9	74,8	2,3	53,4	44,3	15,4	84,6	2 mois et demi
332	2,15	0,71	10,3	10,3	79,3	3,55	55,65	41,8	10,7	89,3	40 jours
2238	13,3	0,78	0	13,2	86,8	0	59,1	40,9	9	91	4 mois

TABLEAU V

Au bout de 2 mois d'exposition à la lumière solaire le liquide est brun foncé et il y a un peu de substance solide blanche dans le tube du ballon.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)} = 763\ cm^3$

CO_2 : 13,2 % (100,7 cm^3)

N_2 : 86,8 % (662,3 cm^3) ⟶ 59,1 % N engagé

N en N organique ⟶ 40,9 % N "

O en O organique ⟶ 91 % O "

On distille le produit brut(12g) de la réaction sous pression réduite. On recueille du styrolène qui n'a pas réagi puis plus rien ne distille même en chauffant fortement. Le résidu est traité par de l'éther. On obtient un précipité brun que l'on filtre (Poids 0,2g).

Dosage d'azote sur ce composé (HI + Kjeldahl).

Subst.: 0,0647g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$: 5,11 cm^3 soit 11,05 %

2ème essai:

Au cours de cet essai nous avons essayé de faire réagir le maximum de monoxyde d'azote en introduisant ce gaz en plusieurs fois.

5478 cm^3 NO (0,244 mole) R = 1,6

15,925g Styrolène (0,153 mole)

Durée de l'essai : 21 mois

L'essai se subdivise en trois stade correspondant à chaque introduction de monoxyde d'azote.

1er stade de l'essai; Durée 2 mois et demi

2304 cm^3 NO (0,102 mole)

Le liquide est orangé brun, les gaz sont incolores.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)} = 822\ cm^3$

CO_2 : 17,9 % (147 cm^3)

NO : 7,3 % (60 cm^3) ⟶ 2,3 % N engagé

N_2 : 74,8 % (615 cm^3) ⟶ 53,4% N engagé

N en N organique ⟶ 44,3% N "

O en O organique ⟶ 84,6% O "

Nous remarquons que 13,4% ici (et c'est la plus forte valeur observée pour ces essais) de l'élément oxygène engagé se retrouve dans les gaz sous forme de dioxyde de carbone. Par conséquent 13% du monoxyde d'azote qui réagit, oxydent la matière organique pour donner du CO_2. Nous pouvons considérer que la formation de dioxyde de carbone est un phénomène accessoire.

2ème stade de l'essai:

Durée 7 mois et demi

Au début du 2ème stade de l'essai la composition gazeuse est la suivante:

CO_2 : 139 cm^3

NO : 57 cm^3 restant + 1494 cm^3 introduits

N_2 : 583 cm^3

Les paillettes de solide blanc se déposent sur les parois du ballon.

Analyse des gaz

$V_{(0°;760)}$ = 1283 cm^3

CO_2 : 14,9 % (191 cm^3)

NO : 6,4% (82 cm^3) ⟶ 5,3 % N de NO engagé (2è stade)

N_2 : 78,7% (1010 cm^3) ⟶ 55,1% N " "

N en N organique ⟶ 39,6% N " "

O en O organique ⟶ 88,0% O " "

3ème stade de l'essai : Durée 11 mois

On vide le ballon d'une partie des gaz qu'il contient puis on rajoute du monoxyde d'azote.

Composition gazeuse au début du 3è stade de l'essai :

CO_2 : 94 cm^3

NO : 40 cm^3 restant + 1680 cm^3 introduits

N_2 : 496 cm^3

Les gaz sont incolores . Il reste une masse brunâtre.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)} = 1309\ cm^3$

CO_2 : 17,2% (225 cm^3)

CO : 2,4 % (31,4cm^3)

N_2 : 80,4% (1052 cm^3) ——→ 64,6% N de NO engagé (3èstade)

N en N organique ——→ 35,4 % N " "

O en O organique ——→ 83 % O " "

Bilan global des gaz

% N en NO ——→ 0,8 % N engagé

% N en N_2 ——→ 58,3% N "

% N en N organique ——→ 40,9% N "

% O en O organique ——→ 86,6% O "

Nous obtenons une masse brune très visqueuse. Un essai de distillation sous pression réduite nous permet d'obtenir quelques gouttes de styrolène.

On arrête la distillation. On obtient un masse brune. Par entraînement à la vapeurs d'eau un liquide jaune orangé surnage.

On l'extrait à l'éther,le sèche sur du chlorure de calcium et le distille.

On obtient 2,8g de liquide orangé. Eb_1 = 100-140°

Dosage d'azote : (HI + Kjeldahl)

Subst.: 0,1042g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$: 5,06 cm^3 soit 7,76 %

Quelques cristaux de solide orangé se déposent dans la tubulure latérale du ballon à distiller.

ACTION DU MONOXYDE D'AZOTE SUR LE PHÉNYLACÉTYLÈNE

M.M.PERROT et BERGER (19,53) ont montré que l'action du chlorure de nitrosyle sur le phénylacétylène conduit principalement au chloronitrostyrolène.

Notre but etant de savoir si une réaction avait lieu, nous nous sommes limités à deux essais.

Dans l'un nous avons uniquement étudié l'évolution des gaz tandis que dans l'autre nous avons introduit une plus grosse quantité de matière. Pour cela nous avons opéré dans un ballon de 2 litres.

1er essai:

547 cm^3 NO soit 0,0244 mole

1,454g $C_6H_5-C \equiv CH$ soit 0,0142 mole $\qquad R = 1,71$

Durée de l'essai: 20 mois

Nous introduisons le monoxyde d'azote en deux fois et nous opérons avec un excès de NO.

1er stade de l'essai : Durée 2 mois

291 cm^3 NO introduits

Après avoir été orangé et orangé brun, le liquide devient brun. Les gaz restent incolores.

Analyse des gaz

$V_{(0°,76\ 0)} = 148\ cm^3$

CO_2 : 22,6 % (33,5 cm^3).

NO : 19,0 % (28,1 cm^3) ——→ 9,7 % N engagé

CO : 9,5 % (14,1 cm^3)

N_2 : 48,8 % (72,2 cm^3) ——→ 49,6% N "

N en N organique ——→ 40,7 % N "

O en O organique (ou H_2O) ——→ 62,5 % O "

Lorsque nous faisons réagir le gaz débarrassé du CO_2 et du NO sur la solution de chlorure cuivreux ammoniacal, nous remarquons qu'il se forme une pellicule de solide rouge ressemblant à de l'acétylure cuivreux. Nous pouvons donc penser que le gaz contient un composé acétylénique.

Ce même gaz possède une odeur analogue à celle du benzène.

2 ème stade de l'essai ; Durée 18 mois

On enlève la majeure partie du gaz et on ajoute 256 cm^3 de monoxyde d'azote. A la fermeture du tube, la composition gazeuse est la suivante :

CO_2 : 8,4 cm^3
NO : 7 cm^3 restant + 256 cm^3 introduits
CO : 3,5 cm^3
N_2 ; 18,1 cm^3

Le liquide est rouge orangé. De très fines aiguilles blanches se sont sublimées le long du tube. Ces cristaux ressemblent à de l'acide benzoïque.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$ = 180 cm^3
CO_2 : 32 % (57,6 cm^3)
NO : 3,4 % (6,1 cm^3) ——→ 2,3% N de NO engagé (2èstade)
CO : 4,8 % (8,7 cm^3)
N_2 : 58,3% (104,8 cm^3) ——→ 65,9 %N de NO " "
N en N organique ——→ 32,8 % N de NO " "
O en O organique ——→ 60,3 % O de NO " "

Nous avons fait le bilan global des gaz et nous avons déterminé que 36,6 % de l'élément azote introduit sous forme de NO se retrouve en azote organique tandis que 69,3 % de l'élément oxygène introduit sous

forme de NO est fixé sur la matière organique(ou donne de l'eau).

Le rapport de l'élément oxygène et de l'élément azote fixé sur la matière organique pourrait faire penser qu'il est apparu des dérivés nitrés.

2 ème essai :

Nous avons essayé d'obtenir des quantités plus importantes de produit.

2358 cm^3 NO (0,105 mole)

12,348g $C_6H_5-C\equiv CH$ (0,121 mole) R = 0,87

Durée de l'essai 18 mois.

L'évolution du liquide est la même que celle décrite précédemment.

Analyse des gaz

$V_{(0°,760)}$ = 948 cm^3

CO_2 : 35,6 % (337,5 cm^3)

NO : 0 %

CO : 4,4 % (41,7 cm^3)

N_2 : 60,0% (569 cm^3) ⟶ 48,3 % N engagé

N en N organique ⟶ 51,7 % N "

O en O organique ⟶ 69,6 % O "

La distillation du produit brut (7g) de la réaction permet de recueillir:

1) Eb_{10} = 47° très peu de phénylacétylène qui n'a pas réagi.

Ce liquide distille à 142-144° sous la pression atmosphérique.

2) Eb_6 = 120° quelques gouttes d'un liquide jaune qui distille puis cristallise dans la tubulure latérale du ballon. Par cristallisation dans la ligroïne on obtient 30 mg de solide jaune F : 119-121°.

Analyse élémentaire.

trouvée :	C:68,91	H : 4,92	O :25,87	N : 0,4
Calc. pour $C_7H_6O_2$:	C:68,85	H : 4,91	O : 26,22	

On n'observe pas de dépression du point de fusion de l'acide benzoïque lorsqu'on le mélange avec ce composé.

Nous avons donc obtenu de l'acide benzoïque.

3) Eb_{10} : 200-220° : Nous obtenons un liquide jaune qui devient brun rouge.

Dosage d'azote (HI + Kjeldahl)

subst. : 0,1329g H_2SO_4 $\frac{N}{10}$: 9,27 cm^3 soit 9,32 %

4) il reste une masse gommeuse noire.

RÉSUMÉ

Notre travail est constitué essentiellement par l'étude de l'action oxydante du monoxyde d'azote sur trois polyhalogénoéthylènes; nous y avons adjoint des essais sur quelques composés chlorés voisins. L'action du monoxyde d'azote sur quelques hydrocarbures et sur le benzaldéhyde a retenu aussi notre attention.

Les principales caractéristiques de ces réactions sont la formation de dioxyde de carbone par coupure oxydante de la molécule et l'obtention d'une importante quantité d'azote N_2 dans les gaz. L'apparition transitoire de dioxyde d'azote dans les gaz est presque toujours la règle.

L'action du monoxyde d'azote sur les polyhalogénoéthylènes conduit à des composés nitrosés et nitrés, à des composés halogénés, à des produits d'oxydation et à des composés azotés à condensation en carbone plus élévée.

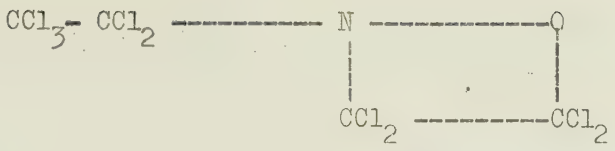
Réagissant sur le trichloréthylène le monoxyde d'azote conduit à la formation d'un composé nitrosé bleu, le tétrachloro-1-1-1-2 nitroso-2 éthane $CHClNO - CCl_3$, obtenu mélangé à du pentachloréthane. On isole en outre le tétrachloro-1-1-1-2 nitro-2 éthane.

La réaction permet également d'obtenir un composé à condensation en carbone plus élevée : le pentachloro-1-1-3-3-4 nitro-4 butène-1.

L'oxydation va jusqu'à la formation de l'acide dichloracétique et du dioxyde de carbone.

L'action du monoxyde d'azote sur le tétrachloréthylène permet d'obtenir du pentachloronitrosoéthane $CCl_3 - CCl_2NO$ en mélange avec de l'hexachloréthane

Le tétrachloréthylène s'additionne sur le pentachloronitrosoéthane pour donner le tétrachloro(pentachloroéthyl) -2 oxazétidine-1-2



Les gaz contiennent, entre autre , du dioxyde de carbone et du phosgène.

La coupure oxydante de la molécule de tétrachloréthylène conduit également au tétrachlorure de carbone et à la chloropicrine identifiés par chromatographie. La présence de chlorure de trichloracétyle parait vraissemblable.

L'action du monoxyde d'azote sur le trifluorchloréthylène n'a été qu'ébauchée.

Lors de l'action du monoxyde d'azote sur les polyhalogénoéthylènes nous avons caractérisé des composés identiques à ceux obtenus par action du chlorure de nitrosyle sur ces mêmes polyhalogénoéthylènes. Devant la complexité de toutes ces réactions, quelques mécanismes ont été proposés.

La réaction du monoxyde d'azote sur les hydrocarbures a été entreprise essentiellement pour étudier les composés gazeux formés. Ceux-ci comportent une forte proportion d'azote; une partie de la matière organique a été oxydée en dioxyde de carbone.

Les analyses de gaz ont permis de déterminer que la quantité de l'élément azote, introduit sous forme de monoxyde d'azote, transformée en azote organique, est assez importante dans le cas du styrolène et du phénylacétylène alors que dans le cas du toluène elle est faible.

L'élément oxygène introduit sous forme de monoxyde d'azote se retrouve, dans une forte proportion, en oxygène organique ou en eau.

La coupure oxydante de la molécule de phénylacétylène conduit, entre autres, à l'acide benzoïque.

Dans tous les cas, en ce qui concerne les hydrocarbures, une partie de la matière organique initiale se retrouve à la distillation sous forme de résidus azotés qui n'ont pas pu être identifiés.

Le monoxyde d'azote réagit sur le benzaldéhyde en l'oxydant essentiellement en acide benzoïque tandis qu'il se réduit à l'état d'azote.

LISTE DES ABRÉVIATIONS UTILISÉES

Arhiv. Kem.	:	Arhiv za Kemiju
Ber.	:	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft
Bull. Soc. Chim.	:	Bulletin de la Société Chimique de France
Can. J. Research.	:	Canadian Journal Research
Chem. Abstr.	:	Chemical Abstracts
C.R. Acad. Sci.	:	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences
Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.	:	Doklady Akademii Nauk S.S.S.R.
Dopovidi Akad. Nauk Ukr. R.S.R.	:	Dopovidi Akademii Nauk Ukraïns koï R.S.R.
J. Amer. Chem. Soc.	:	Journal of the American Chemical Society
J. Chem. Soc.	:	Journal of the Chemical Society
J. Chim. Phys.	:	Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique
J. of Gen. Chem. of U.S.S.R.	:	Journal of the general chemistry of the U.S.S.R. (Englis translation)
J. Org. Chem.	:	Journal of the organic chemistry
J. phys. Chem. (U.S.S.R.)	:	Journal of physical chemistry (U.S.S.R.)
Phil. Mag.	:	The philosophical Magazine
Proc. Chem. Soc.	:	Proceedings of the chemical Society
Proc. Roy. Soc.	:	Proceedings of the Royal Society
Rec. Trav. Chim.	:	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
Ukrain. Khim. Zhur.	:	Ukrainskiĭ Khimicheshiĭ Zhurnal
Z. Obshch. Khim.	:	Zhurnal obshchej khimii
Zh. Elektroch.	:	Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie
Z. Physik. Chem.	:	Zeitschrift für physikalische Chemie
Z. Physiol. Chem.	:	Zeitschrift (Hoppe seyler's) für physiologische Chemie.

BIBLIOGRAPHIE

1 - D. WALDIE - Phil. Mag. 1838, 3 , 13, 69

2 - K. VON THAN - Ber. 1889, 22, 169 c

3 - A. REISS et WALDBAUER - Z. physik. Chem. 1934, 53, 99

M.J. VAN DE WAL - Rec. Trav. Chim. 1934, 53, 99

4 - E. ELÖD et H. NEDELMANN - Z. Elektroch. 1927, 33, 224

5 - E.ELÖD et H. NEDELMANN - Z. Elektroch. 1927, 33, 217

6 - L.P. KUHN - Abstract of Papers 130 th Meeting American Chemical Society Sep. 16-21 1956 page 16 - O

7 - J.W. MITCHELL et C.N. HINSHELWOOD - Proc. Roy. Soc. 1937, 159, 32

8 - W. SCHLENK - L. MAIR et C. BORNHARDT - Ber 1911, 44, 1169

9 - T.J. GRAY, W. MORRIS, F.R.S. TRAVERS et F.T. WHITE - Proc. Roy. Soc. 1938, A.167 p. 15

10 - Geo. F. BLOOMFIELD et G.A. JEFFREY - J. Chem. Soc. 1944 p. 120

11 - J.F. BROWN - J. Amer. Chem. Soc. 1957, 79, 2480

12 - C.E. GRIFFIN et R.N. HASZELDINE - Proc. Chem. Soc. 1959 p. 368

13 - J.M. BIRCHALL - A.J. BLOOM, R.N. HASZELDINE et C.J. WILLIS Proc. Chem. Soc. 1959 p. 367

14 - RICHARD E. BENSON - Brevet U.S. n° 2.656.395 du 20 octobre 1953 Chem. Abstr. 1955, 49 10355

15 - J.D. PARK, A.P. STEFANI, G.H. CRAWFORD et J.R. LACHER J. Org. Chem. 1961, 26 3316, 3319

16 - V.A. GINSBURG, N.P. PRIVESENTSEVA, N.P. RODION, S.S. DUBOV, S.P. MAKAROV et A. Ya. YAKOUBOVITCH - Zhur. Obshch. Khim. 1960, 30, 2406 J. of Gen. Chem. of U.S.S.R. 1960, 30, 2396

17 - J.M. BIRCHALL, A.J. BLOOM, R.N. HASZELDINE et C.J. WILLIS. J. Chem. Soc. 1962 p. 3021

18 - R.PERROT - C.R. Acad. Sci. - 1934, 198 , 1424
C.R. Acad. Sci. - 1936, 202, 494
Thèse Sciences - Paris 1939

19 - R. PERROT et R. BERGER - Bull. Soc. Chim. 1951 p. 25
C.R. Acad. Sci. 1952, 235, 185

20 - R. PERROT et Y. CALVEZ - Bull. Soc. Chim. 1960 p. 1032
Y. CALVEZ - Thèse Sciences - Besançon 1960

21 - R. PERROT - J. TUAILLON et Y. CALVEZ - Résumé des communications du 18e Congrès International de chimie pure et appliquée. Montréal - août 1961

22 - C.A. BURKHARD - J.F. BROWN - J. CARLYLE - S.HERRICK - R.L. MYERS et D.T. HURD - Abstract of Papers 126 th Meeting American Chemical Society Sep. 12-17 , 1954, p. 42-O.

23 - R.N. HASZELDINE - J. Chem. Soc. 1953, 2075 - 81

24 - A. YA. YAKOUBOVITCH et A.L.LEMKE - Zh. Obshch. Khim. 1949, 19 649-59
Chem. Abstr. 1950, 44, 1011.

25 - A.YA. YAKOUBOVITCH - V.A. SHPANSKII et A.L. LEMKE - Dokl. Akad. NauK S.S.S.R. 1954, 96, 773 - 6. Chem. Abstr. 1955, 49, 8785

26 - A. YA. YAKOUBOVITCH - V.A. SHPANSKII et A.L. LEMKE - Zh. Obshch. Khim. 1954, 24, 2257-66. Chem. Abstr. 1956, 50, 206

27 - R.N. HASZELDINE - Brevet anglais n° 770.618. 20 mars 1957
Chem. Abstr. 1957, 51, 14.790

28 - J.D. PARK - A.P. STEFANI - G.H. CRAWFORD et J.R. LACHER
J. Org. Chem. 1961, 26, 4017

29 - J. BANUS - J. Chem. Soc. 1953, 3755

30 - E. BAMBERGER - Ber. 1897, 30, 506

31 - R.N. HASZELDINE - Brevet n° 1.150.312 - 5 août 1957

32 - F.W. KIRKBRIDGE - Brevet anglais n° 523.555 du 17 juillet 1940
Chem. Abstr. 1941, 35 6267 - Brevet U.S. n° 2 292. 129
4 août 1942 - Chem. Abstr. 1943, 37, 656

33 - W.T. MILLER - Brevet U.S. n° 2.712.554 du 5 juillet 1955
Chem. Abstr. 1956, 50, 6501

34 - A.RUSHMER et Wm.W. SMITH - Brevet anglais n° 558.750 du 19/1/1944
Chem. Abstr. 1945, 39, 4618
Brevet U.S. n° 2.427.624 du 16 septembre 1947
Chem. Abstr. 1948, 42, 199

35 - E.J. HART et M.S. MATHESON - Brevet U.S. n° 2.472.946 du 14 juin 1949
Chem. Abstr. 1949, 43, 7954

36 - KENNETH C.BAILEY et W.S.E. HICKSON - J. Chem. Soc. 1941,145

37 - F.W. KIRKBRIDGE - Brevet anglais n° 534.732 du 17 mars 1941
Chem. Abstr. 1942, 36 1330
Brevet U.S. n° 2.321.823 du 15 juin 1943
Chem. Abstr. 1943, 37, 6676

38 - W. STEINKOPF et M. KÜHNEL - Ber. 1942, 75 1323-30

39 - L.A.K. STAVELEY et C.N. HINSHELWOOD - Proc. Roy. Soc. 1936 a
A 154, 335 - J. Chem. Soc. 1936 b, 812

40 - C.G. SILCOCKS - Proc. Roy. Soc. 1957, A 242, 411

41 - P. LUETIE et I. BRIHTA - Arhiv. Kem 1951, 23, , 104-17 (en anglais 117-118) Chem. Abstr. 1952, 46. 10.092.

42 - GUTEHOFFNUNGSHÜTTE OBERHAUSEN A.G.
Brevet anglais n° 520.480 du 25 avril 1940
Chem. Abstr. 1942, 36 , 492.

43 - V.I. URIZKO et M.V. POLYAKOV - Dopovidi Akad. Nauk Ukr. R.S.R. 1953, 397-99 - Chem. Abstr. 1955, 49, 2838
Ukrain. Khin. Zhur. 1956, 22, 705-12
Chem. Abstr. 1957, 51, 7814

44 - M.PATRY et G. ENGEL - C.R. Acad. Sci. 1950, 231, 1302-4

45 - L. PHILLIPS - J. Chem. Soc. 1961, 3082

46 - J.MILHAUD et J.DURUP - J. Chim. Phys. 1962, 59, 309

47 - V. PRETORIUS - I.H. HENDERSON et C.J. DANBY - J. Chem. Soc. 1955, 1076

48 - L.W. BASS et T.B. JOHNSON - J. Amer. Chem. Soc. 1924, 46, 456

49 - I.O. GORISLAVETS - J. Phys. Chem. (U.S.S.R.) 1943, 17, 102-7

50 - E.MÜLLER et H. METZGER - Ber. 1954, 87, 1282-93
Ber. 1955, 88, 165

51 - E.V.LYNN et H.L. ARKLEY - J. Amer.Chem. Soc. 1923, 45, 1045

52 - J.C. DEVINS et C.A. WINKLER - Can. J.Research 1948 26.B, 356-77
Chem. Abstr. 1948, 42 5704

53 - R.BERGER - Thèse Sciences Strasbourg 1953

54 - J.F. BROWN - Abstracts of Papers 126 th Meeting American Chemical Society sep. 12-17 1954 p. 43-0

55 - L.TISSIER et V.GRIGNARD - C.R. Acad. Sci. 1901. 132, 835

56 - B.TCHOUBAR - Les mécanismes réactionnels en chimie organique Monographie Dunod.

57 - B. NEUMANN et G. MANKE - Z.Elektroch. 1929 35, 763

58 - R. CRAMER et W.R. Mc CLELLAN - J. Org. Chem. 1962, 27, 2976

59 - R.PERROT et A.PERRET - Comptes rendus du 10e Congrès de l'Union des Sociétés Industrielles de France 1935 page 86

60 - A. FRIEDRICH - Z. physiol. Chem. 1933, 216, 68

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

PARTIE THEORIQUE. 4

Chapitre I : Action du monoxyde d'azote sur des polyhalogénoéthylènes 4

Chapitre II : Action du monoxyde d'azote sur quelques hydrocarbures et sur le benzaldéhyde. . .33

PARTIE EXPERIMENTALE 45

Chapitre I : Dispositif expérimental 45

Chapitre II: Action du monoxyde d'azote sur le trichloréthylène 48

Chapitre III: Action du monoxyde d'azote sur le tétrachloréthylène 82

Chapitre IV : Action du monoxyde d'azote sur le benzaldéhyde 112

Chapitre V : Action du monoxyde d'azote sur quelques hydrocarbures 119

RESUME 136

BIBLIOGRAPHIE 140

D E U X I E M E T H E S E

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

L E S D I H A L O G E N O C A R B E N E S

N° 19

JURY : Mrs.R.JACQUEMAIN — Président

R.PERROT, J.BERNARD, C.DEVIN — Examinateurs

BESANCON, le

LE DOYEN,

R.JACQUEMAIN.

Vu et permis d'imprimer

BESANCON, le

LE RECTEUR,